


**An optical film, an antireflection film, a reflection film, a method for forming the optical film, the antireflection film or the reflection film and an optical device.**

Patent Number: EP0640849, B1  
 Publication date: 1995-03-01  
 Inventor(s): MIURA SHUICHI C O FUJITSU LIM (JP); OHSAKA SHIGEO C O FUJITSU LIM (JP); OKADA NOBUMASA C O FUJITSU LIM (JP)  
 Applicant(s): FUJITSU LTD (JP)  
 Requested Patent: JP7113901  
 Application Number: EP19940306276 19940825  
 Priority Number (s): JP19930210047 19930825; JP19930320458 19931220  
 IPC Classification: G02B1/10; C03C17/34  
 EC Classification: C03C17/34D4B; G02B1/10  
 Equivalents: CA2128743, DE69415237D, DE69415237T, JP3184031B2, US5777792  
 Cited Documents: EP0536607; EP0526966; JP2007589

---

**Abstract**

---

An optical film made of multi-layered structure (25) which has a high-refractive-index layer (26) composed of titanium oxitic nitride, aluminum oxitic nitride, or silicon oxitic nitride. 

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

**Description**

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

**1. Field of the Invention**

The invention relates to an optical film and a method for forming it, and an antireflection film and a method for forming it, and a reflection film and a method for forming it, and an optical device having an optical film.

**2. Description of the Related Art**

In recent years, optical telecommunication systems using optical fibers have been made longer in distance, greater in capacity, and faster in speed, and light has been used for signal transmission between integrated circuits. In such a manner as this, information transmission technologies utilizing lightwave been remarkably developed.

In order to make a greater progress in the technologies utilizing light, it is necessary to develop a high-

2/15  
output and stable light source precisely made, a means for precisely controlling light, a transmission path lower in loss, an optical transducer lower in loss, and the like. A means for precisely controlling light includes to use various optical films in an optical transmission path, an optical transducer, and the like, and to use an antireflection film, a reflection film, and the like for composing a resonator of a semiconductor laser (a laser diode).

An antireflection film used for a semiconductor optical device is described in the following.

For example, an antireflection film formed on the optical output end face of a semiconductor laser is required to be 0.01 % or less in reflectivity. In an ordinary technical field of lens coating, a dielectric film of multi-layered structure comprising 15 layers is adopted as an antireflection film in order to attain such reflectivity as this.

In a semiconductor laser also, it is thought to use such a multi-layered dielectric film as this, but the same optical film as used in a technical field of lens coating cannot be applied to the semiconductor laser as it is, since a material composing the film or a method for forming the film is one of the determinate factors controlling life time of the optical semiconductor device. Since in a semiconductor laser there are restrictions on material of an antireflection film or a method for forming the film from a viewpoint of its composing material or its construction, there is no way except selecting a material or method on the basis of experimental facts. And considering difference in coefficient of thermal expansion between the film and the semiconductor laser, it is desirable to make the number of layers composing the antireflection film as small as possible.

The smallest number of layers for obtaining reflectivity useful for the purpose of an antireflection film is "2". For example, a film of two-layered structure comprising optical films of high and low refractive indexes is used as an antireflection film derived from computing an optical propagation constant of a semiconductor laser of 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength, in which the optical film of high refractive index is 2.44 in refractive index and 1450  $\text{\AA}$  in thickness and the optical film of low refractive index is 1.37 in refractive index and 2750  $\text{\AA}$  in thickness. The reflectivity obtained by this antireflection film is kept to be 0.01 % or less.

An optical film of 1.37 in refractive index can be formed by an ordinary vacuum deposition method using such an optical material as lithium fluoride (LiF) or magnesium fluoride ( $\text{MgF}_2$ ), but an optical material composing an optical film of 2.44 in refractive index is unknown yet. Although zinc selenium ( $\text{ZnSe}$ ) of 2.46 in refractive index is used as a material having a refractive index near to 2.44, this material cannot be greatly changed in refractive index.

A reflection film used in an optical device is described in the following.

For example, a reflection film for composing a resonator of a semiconductor laser is required to be low in loss and comparatively high in reflectivity so as to match with characteristics of the device.

In a technical field of lens coating or the like where a wavelength range of visible light is mainly used, it is known that a high reflectivity of low loss can be obtained by combining such a high-refractive-index optical film of 2.0 to 2.4 in refractive-index as zinc sulfur ( $\text{ZnS}$ ), cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ), or zinc selenium ( $\text{ZnSe}$ ) together with such a low-refractive-index optical film of 1.35 to 1.47 in refractive-index as silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ),  $\text{MgF}_2$ , or LiF.

However, since wavelength of a laser light is in a near infrared range in a technical field of a semiconductor laser made of compound semiconductor of the III to V groups, two conditions need to be satisfied that the high-refractive-index optical film has a higher refractive index than the above-mentioned refractive index of 2.0 to 2.4 and that the optical films have little light absorption so as to obtain a high output. Therefore, the above-mentioned materials of high refractive index are not optimal. Silicon (Si), germanium (Ge), and the like are known as a material satisfying the condition of having a high refractive index, and for example, there is a high-reflectivity film of multi-layered structure in which a pair of Si and  $\text{SiO}_2$  layers are respectively formed in thickness of  $1/4$  wavelength. Although a reflection film of this combination is used in a semiconductor laser, it does not fully satisfy the above-mentioned two conditions, since Si and Ge have a light absorption band in the near infrared range.

Although various improvements of crystal growing methods have been suggested as a method for reducing light absorption of the Si layer, they have hardly brought any good result.

For example, a method of growing a silicon film by means of deposition has a merit that thermal damage is little given to the semiconductor because of formation of the film at a low temperature and the film thickness can be precisely controlled by setting a film thickness gauge inside the chamber, but

on the contrary the method has a demerit that the silicon film has a great light absorption since it is polycrystalline.

And although a method of growing a silicon film by means of CVD can stably make a specified film quality, it gives some damage to the semiconductor since it is a high-temperature process.

Even if in case of using a silicon layer as a high-refraction-index layer composing a multi-layered reflection film there is a method of improving its crystallinity in a low-temperature process, the silicon interferes with the laser oscillation when it comes in contact with the p-n junction interface of the semiconductor laser since the silicon is higher in electric conductivity than such dielectric as glass.

As mentioned above, since a semiconductor laser does not give a designed performance in case that a specified refractive index cannot be obtained for a high-refractive-index layer to compose a multi-layered antireflection film or reflection film, a material of an optical film having a refractive index optimal for improving its performance or a method for forming such an optical film is desired.

And an optimal refractive index of an optical film composing an antireflection film or reflection film to be used for a semiconductor optical device does not have only one value, but needs to be changed according to structure of an optical waveguide of the semiconductor laser. Therefore, a technique capable of freely adjusting a refractive index of the antireflection film or reflection film is desired.

## SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide an optical film having a high-refractive-index layer whose refractive index is be changed in a wide range according to its growth conditions and to provide a method for forming the optical film and an optical device having the optical film. And other objects of the invention are to provide an antireflection film having an optimal high-refractive-index layer and a method for forming the antireflection film and still further to provide a reflection film having an optimal high-refractive-index layer and a method for forming the reflection film.

The present invention makes a high-refractive-index layer in a multi-layered optical film of titanium oxidic nitride(TiON) and makes a high-refractive-index layer composing a multi-layered antireflection film or reflection film of titanium oxidic nitride.

A titanium oxidic nitride film is easily adjusted in refractive index in a range of 2.2 to 4.0 by properly choosing conditions of an ion assist deposition method. Since its growth temperature is as low as a silicon growth, the growing process does not affect a device characteristics in case of applying it to a semiconductor optical device. And the titanium oxidic nitride film is a dielectric film and so it does not cause electric current to leak in case that the titanium oxidic nitride film is formed on a p-n junction interface of the semiconductor optical device. Furthermore, since the light absorption by its crystal is less as compared with silicon and is as slight as ZnSe, attenuation in intensity of the optical input and output of the optical device is suppressed.

Therefore, the light emission or light detection by an optical device results in being precisely controlled by forming a multi-layered optical film having an optimal refractive index for each of various optical devices.

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a structural drawing for showing an example of an ion assist deposition apparatus used for forming an optical film of the present invention.

Figure 2 is a characteristic graph showing relation between a deposition rate and refractive index of a TiON film of the present invention formed by means of an ion assist deposition method.

Figure 3 is a characteristic graph showing relation between ion current and refractive index of an optical film in an ion assist deposition method to assist an element composing an optical film of the present invention.

Figure 4 is a characteristic graph showing relation between a ratio of oxygen in a oxygen-nitrogen mixed gas and a refractive index in case of forming an optical film of the present invention by means of

an ion assist deposition method.

Figure 5 is a characteristic graph showing relation between a deposition rate and refractive index of an optical film of the present invention formed by means of an ion assist deposition method introducing nitrogen and oxygen respectively from intakes different from each other.

Figure 6 is a cross-sectional view of a semiconductor laser according to an embodiment of the present invention.

Figure 7 is a graph showing relation between temperature and a percentage of the accumulated number of semiconductor lasers deteriorated in characteristics in a humidity test in case of applying an optical film of the present invention and in case of applying an optical film of the prior art.

Figure 8 is an exterior view showing a semiconductor optical device according to another embodiment of the present invention.

Figure 9 is a graph showing relation between ionizing current and refractive indexes of optical films respectively in case of ionizing only nitrogen and applying the ionized nitrogen to a substrate and in case of ionizing nitrogen and oxygen and applying the ionized nitrogen and oxygen to a substrate in an ion assist deposition method used in forming optical films of the present invention.

Figure 10 is a cross-sectional view of a semiconductor laser according to still further another embodiment of the present invention.

## DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The present inventors thought using titanium oxidic nitride (TiON) and other oxygen and nitrogen compounds of dielectric instead of using ZnS, CeO<sub>2</sub>, ZnSe, Si, Ge, or the like as a material of high-refractive-index optical films composing a multi-layered reflection film or a multi-layered antireflection film.

And as a method for forming oxidic nitride we used an ion assist deposition method which keeps low a heating temperature of the ground layer the TiON is to be deposited on, gives a very good adhesion of the TiON film and the ground layer, and makes it easy to adjust a refractive index of the TiON film. The ion assist deposition method is a method for forming a film by irradiating ions of plural elements onto a substrate.

In case of using the ion assist deposition method for forming an optical film, two methods for controlling a refractive-index are thought including (1) adjusting a refractive index of an optical film by increasing a filling degree of the optical film through irradiating ions of a component element of the optical film onto the grown optical film and (2) adjusting a refractive index of an optical film by changing a composition ratio of elements composing the optical film, where the "filling degree" shows a degree of the number of holes existing in atomic unit inside an optical film formed by deposition, and the larger the filling degree is, the smaller the number of holes is.

The former method (1) has a more narrow range of adjusting the refractive index, while the latter method (2) has a wider range of adjusting the refractive index.

The present inventors found a method of forming an optical film having a TiON film or other oxygen and nitrogen compound films by means of an ion assist deposition method and a method of applying the optical film to such an optical device as a light detecting device, a light emitting device, and an optical modulator, or to such optical parts as optical fiber and lenses. The methods are described in detail in the following.

Before description of an optical film according to the invention, construction of an ion assist deposition apparatus used for forming the optical film is described in brief.

Figure 1 is a structural drawing for showing an overview of an ion assist deposition apparatus used for forming an optical film of the present invention.

On the ceiling of a deposition chamber 1, a rotary dome 2 (substrate supporting plate) to hold substrates 16 on its downside face so as to be turned by a revolving part 2a. On one corner of the bottom of the deposition chamber 1, a crucible 3 of cartridge type for containing a raw material is set

opposite to the substrate supporting face of the rotary dome 2. A shutter 5 which can freely open and close is set on the crucible 3, and an electron gun 4 for irradiating electrons onto the raw material in the crucible 3 of cartridge type is set next the crucible 3. On another corner of the bottom of the deposition chamber 1, an ion gun 6 of Kaufmann type (whose gas discharging outlet is 80 mm in diameter and 1100 mm distant from the center of the rotary dome 2) is set opposite to the substrate supporting face of the rotary dome 2. This ion gun 6 introduces gas through an ionizing gas introducing intake 7, ionizes the gas with thermal electrons from a filament (unshown), and discharges the ionized gas toward the rotary dome 2 by some voltage applied to an ion accelerating electrode 8.

A gas introducing intake 9 is formed in the side wall of the deposition chamber 1 between the ion gun 6 and the rotary dome 2, and a gas introduced through the gas introducing intake 9 is adjusted in flow by means of an automatic pressure regulator 10. An exhaust outlet 11 is made in the side wall of the deposition chamber 1 opposite to the gas introducing intake 9 and a deposition rate monitor 12 of crystal oscillator type is set near to the exhaust outlet 11 and the shutter 5.

On the upside of the middle part of the rotary dome 2 a first film thickness monitor 13 of photoelectric type for monitoring film thickness with a reflected light is provided, which monitors thickness of the film formed on a glass substrate 14 for monitoring which is set on the downside face of the middle part of the rotary dome 2. And opposite to the first film thickness monitor 13 of photoelectric type and between the ion gun 6 and the electron gun 4, a second film thickness monitor 15 of photoelectric type is provided, which measures thickness of the film on the surface of the glass substrate 14 for monitoring on the basis of a light which has transmitted through the glass substrate 14. A light source of the transmitted light is inside the first film thickness monitor 13 of photoelectric type. The reflected light is 0.65  $\mu\text{m}$  in wavelength and the transmitted light is 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength.

Reference number 17 shows a holder for holding the substrate 16 on the downside face of the rotary dome 2.

Film forming methods are described in the following. First to third embodiments relate to methods for forming a high-refractive-index layer to compose an antireflection film, and embodiments following them relate to methods for forming a high-refractive-index layer to compose a reflection film.

(First example)

A method for forming an optical film of the first embodiment by means of the above-mentioned ion assist deposition apparatus is described in the following.

This embodiment makes a high-refractive-index optical film of  $\text{TiON}$  which composes a two-layered antireflection film to be used in a semiconductor laser of 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength as an example. It is desired to control a refractive index of the high-refractive-index optical film to be in a range of 2.50 to 2.60 to make it function as an antireflection film for that wavelength.

First, substrates 16 to have an optical film formed on them are mounted on the downside face of the rotary dome 2 around the glass substrate 14 for monitoring, and a crucible 3 of cartridge type filled with  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  which is a raw material is set in the deposition chamber 1, and then gas inside the deposition chamber 1 is exhausted through the exhaust outlet 11. And oxygen ( $\text{O}_2$ ) gas is introduced into the ion gun 6 through the ionizing gas introducing intake 7, and an ionizing current of 20 mA is run in the ion gun 6 by applying a voltage of 1 kV to the ion accelerating electrode 8, and the oxygen ionized by this is discharged inside the deposition chamber 1.

And then nitrogen ( $\text{N}_2$ ) gas is introduced into the deposition chamber 1 through the gas introducing intake 9. At this time a flow rate of the gas being introduced through the gas introducing intake 9 is controlled by the automatic pressure regulator 10, so that the pressure inside the deposition chamber 1 is kept at  $4.5 \times 10^{-4}$  Pa.

Furthermore, an electron beam emitted from the electron gun 4 is irradiated onto the  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  in the crucible 3 of cartridge type as changing its track by 180 degrees through a magnetic field. After vaporizing the  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  by this, the shutter 5 is opened to discharge the vapor of the  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  toward the downside face of the rotary dome 2.

In this case, for example, a voltage of 6.0 kV is applied to an electrode inside the electron gun 4.

Thus, the vaporized titanium oxide and the ionized oxygen and nitrogen are supplied to the substrates

16 under the rotary dome 2 and the monitoring glass substrate 14 beside them so that a TiON film may be deposited on the downside faces of them at a deposition rate of 0.3 to 1.0 Å/Å/sec. The deposition rate can be controlled by an amount of electric current being run in the electron gun 4.

Growth of this TiON film is detected by the film thickness monitor 13 of photoelectric type on the rotary dome 2. The film thickness monitor 13 of photoelectric type has a light source and a light detector, and a light emitted from the light source is reflected by the TiON film deposited on the surface of the monitoring glass substrate 14. And an amount of the reflected light is detected by the light detector and the film thickness is obtained on the basis of the amount of the reflected light.

And the film thickness is detected also by the film thickness monitor 15 of photoelectric type.

A part of the material vaporized from the crucible 3 of cartridge type is deposited on a crystal plate inside the deposition rate monitor 12 of crystal oscillator type, and the deposition rate is measured on the basis of variation in frequency of the crystal plate caused by increase of an amount of the deposited material.

According to an experiment, a curve showing relation between a deposition rate and a refractive index is obtained as a curve a in Figure 2. Supposing that a refractive index necessary for the optical film is 2.55 and an effective range of its variation (error) is  $\pm 0.05$ , the deposition rate is controlled within a comparatively narrow range of 0.44 to 0.51 Å/Å/sec. Refractive indexes shown in the following are values measured on the basis of wavelength of visible light, unless specified in particular. Next, relation between a deposition rate and a refractive index in case of using a voltage applied to the electron gun 4 as a parameter is described on the basis of Figure 2.

Figure 2 shows relation between a deposition rate and a refractive index of a TiON film by means of an ion assist deposition method, where the axis of abscissa shows a deposition rate of an optical film made of TiON and the axis of ordinate shows a refractive index of it. Curve a in Figure 2, as described above, shows a result of measurement of a refractive index in case of fixing at 6.0 kV a voltage applied to the electron gun 4 irradiating electrons onto the raw material and changing a deposition rate of the TiON film through changing electric current flowing in the electron gun 4. According to the result, there is a range of deposition rate in which a refractive index of the TiON film can be greatly varied.

Curve b in Figure 2 shows variation of a refractive index in case of fixing a voltage applied to the electron gun 4 at 6.0 kV and changing a deposition rate of the TiON film through changing electric current flowing in the electron gun 4. It is found that variation of a refractive index of the TiON film in curve b is less influenced by a deposition rate and is kept at a lower level than a case in curve a. As the result, in case of making a film having a refractive index of 2.55 and an effective variation range of  $\pm 0.05$ , a necessary control range of a deposition rate is so wide as 0.30 to 0.60 Å/Å/sec that a refractive index of the film may be more easily controlled because of less influence of the deposition rate upon variation of the refractive index.

Curves c and d in Figure 2 show limits of adjustment of a voltage of the electron gun 4.

The curve c in Figure 2 shows variation of a refractive index in case of fixing a voltage applied to the electron gun 4 at 5.0 kV and changing a deposition rate through changing electric current flowing in the electron gun 4. In this case, it is found to be difficult to control a refractive index of 2.55 within an effective range of  $\pm 0.05$ , since the refractive index is sharply changed according to variation of a deposition rate. In case of growing a TiON film in a range of deposition rate where its refractive index is sharply changed as applying such a voltage as this to the electron gun 4, the optical film is poor in repeatability of its refractive index and results in having partly various refractive indexes in itself. Such undesirable fact is liable to appear also in case that the applied voltage is lower than 6.0 kV.

The curve d shows variation of a refractive index in case of fixing a voltage applied to the electron gun 4 at 9.0 kV and changing a deposition rate through changing electric current flowing in the electron gun 4. According to this, the refractive index is more gently changed as compared with curve b, but this does not give a refractive index of 2.50 even at a deposition rate of 1.0 Å/Å/sec.

Thus it is found that the higher the voltage applied to the electron gun 4, the less the refractive index is influenced by the deposition rate. On the other hand, in case that the voltage applied to the electron gun 4 is too high, a range of adjusting a refractive index of the optical film is narrow and it is difficult to effectively adjust the refractive index. It is found that there is an optimal range for a voltage applied to the electron gun 4 in case of controlling a deposition rate by means of electric current flowing in the electron gun 4.

According to this embodiment, in case that a voltage applied to the electron gun 4 is set in a range of 6.0 kV to 8.0 kV on the basis of relation among a voltage applied to the electron gun 4 and an electric current supplied to the electron gun and a deposition rate and a refractive index, a refractive index of an optical film is controlled and is improved in controllability of it and an optical film having a desirable refractive index can be easily formed.

The above-mentioned conditions can be applied also in case of adjusting a refractive index of an optical film of aluminum-oxygen-nitrogen compound, silicon-oxygen-nitrogen compound, and other oxygen-nitrogen compound.

This embodiment provides an optical film forming method of adjusting a refractive index of a TiON film by changing a deposition rate through changing electric current of the electron gun 4 as setting a voltage applied to the electron gun in a range where the refractive index does not vary so much depending upon a deposition rate in case of forming an optical film of TiON by means of an ion assist deposition method. In this case, it is possible also to adjust a refractive index of an optical material itself by varying an ion ratio of oxygen to nitrogen in addition to a raw material of an optical film to form the optical film on a substrate.

#### (Second embodiment)

In the first embodiment, in case of forming a high-refractive-index layer of an antireflection film of a semiconductor laser of 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength, only oxygen gas is introduced through the ion gun 6. This is for improving controllability of the refractive index. The reason is in detail described in the following.

Up to now, an object of forming a film by means of an ion assist deposition method is to improve adhesion of the film without heating the substrate, and this property is particularly attractive in case of forming a film composing a semiconductor device.

This method has an effect of making greater a refractive index of the film grown by this method by irradiating ions of an element composing the optical film onto the substrate, and the refractive index of the optical film is adjusted as described above. Figure 3 shows relation between ion current of the ion gun 6 and a refractive index of an optical film in case of forming the optical film of TiON by means of an ion assist deposition method, where the axis of abscissa shows an ion current and the axis of ordinate shows a refractive index of the grown optical film.

According to curve a in Figure 3, since a raw material  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  is turned into  $\text{TiO}_2$  through taking in oxygen when irradiating oxygen ions in addition to  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  inside the crucible 3 of cartridge type, it is found that a refractive index of an optical film is little changed even in case of increasing the ion current. In this case, nitrogen gas is little introduced through the gas introducing intake 9.

In case of applying this optical film forming method to forming an optical film of a semiconductor laser, if intensity of the ion irradiation is increased too much for the purpose of increasing the ion current, sufficient energy cannot be given because of damaging the semiconductor laser and therefore an optical film having a necessary refractive index may be not obtained.

As a method for compensating this problem, a method is thought of forming a compound different from a raw material by irradiating intentionally ions not contained in the raw material inside the crucible 3. According to this, it is possible to greatly change a refractive index by changing an amount of ions. For example, in case of forming a TiON film as irradiating nitrogen ions onto the raw material  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , the TiON film greatly varies in refractive index, as shown by curve b in Figure 3.

Namely, a refractive index can be greatly varied by implanting ions of an element, namely, nitrogen different from a raw material in addition to the raw material  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

However, as known from curve b, since a refractive index is sharply increased with increase of ion current in a range where the ion current is near 20 mA, it is not easy to control a refractive index in a range of 2.45 to 2.90, for example.

Then, when the present inventors made an ion assist operation as introducing nitrogen and oxygen at the same time into the ion gun 6 in addition to vaporizing the  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  from the crucible 3, it was found that oxygen was difficult to be implanted into the  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and an optical film could not be greatly changed in refractive index. The reason is thought that nitrogen is ionized more greatly than oxygen.



Furthermore, when an experiment of forming a TiON film as changing a ratio of oxygen contained in a mixed gas of oxygen and nitrogen was conducted, a refractive index of the film was greatly changed at a ratio of oxygen of 90 % or more in the mixed gas, as shown in Figure 4, where the axis of abscissa shows a ratio of oxygen contained in the mixed gas of nitrogen and oxygen and the axis of ordinate shows a refractive index of the optical film.

When a bonding state of ions of nitrogen and oxygen in an optical film was controlled by introducing such a gas to be comparatively intensely ionized as nitrogen through only the gas introducing intake 9 distant from the ion gun 6 and introducing such a gas to be comparatively gently ionized as oxygen into the ion gun 6, an experimental result was obtained as shown in Figure 5, where the axis of ordinate shows a refractive index and the axis of abscissa shows a deposition rate. The deposition rate is controlled by changing electric current of the electron gun 4.

It is confirmed from the curve in this figure that the formed optical film varies gently and linearly in its refractive index over a wide range of deposition rate.

As known from this result, oxygen is ionized by thermal electrons emitted from a filament inside the ion gun 6 and the oxygen ions are taken out and accelerated by a voltage applied to an ion accelerating electrode 8 and the taken-out oxygen ions ionize the nitrogen introduced through the gas introducing intake 9 of the deposition chamber to grow a TiON film on the substrates 16. In this case, a refractive index of the film is determined according to a bonding state of ions of the nitrogen and oxygen implanted into the TiON film and the bonding state is adjusted by changing the deposition rate.

According to such a method as this, since a refractive index of a grown optical film is not influenced by variation of the ion current, an optical film is formed by a gentle ion irradiation and damage to be given to a semiconductor laser can be reduced.

Utilizing the above-mentioned technology, a process of forming a high-refractive-index layer composing a two-layered antireflection film applied to a semiconductor laser of 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength is described in the following. The two-layered antireflection film is composed of a low-refractive-index optical film of 1.37 in refractive index and a high-refractive-index optical film of 2.44 in refractive index. First, the crucible 3 of cartridge type is filled with a raw material  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and is mounted inside the deposition chamber 1.

Next, a monitoring glass substrate 14 is set for measuring thickness of a deposited film on the downside face in the middle of the rotary dome 2 for mounting substrates, and plural substrates 16 are set around the glass substrate 14 with their deposition faces down. The rotary dome 2 for mounting substrates is revolved at a speed where irregularity in distribution of deposition flow on the surface of each substrate is so little as negligible. Concretely speaking, each of the substrates 16 is to be made into a semiconductor laser and an antireflection film is formed on its end face.

Next, the inside of the deposition chamber 1 is exhausted by an unshown rotary pump and mechanical booster pump through the exhaust outlet 11 to a medium vacuum ( $1 \times 10$  to  $1 \times 10$  Pa), and then is exhausted by an unshown cryopump to a high vacuum of  $1.5 \times 10$  Pa.

After this, at a point of time when the vacuum of the deposition chamber 1 has reached a target value, oxygen is introduced at a flow rate of 10 sccm through the ionizing gas introducing intake 7 so that the inside of the deposition chamber 1 may be kept at a pressure of  $2.6 \times 10$  Pa. And then nitrogen gas is introduced into the deposition chamber 1 through the gas introducing intake 9 as adjusting its flow rate by means of the automatic pressure regulator 10 so that the inside of the chamber 1 may be kept at a pressure of  $4.5 \times 10$  Pa. After the above-mentioned preparation for deposition has been finished, thermal electrons emitted from the electron gun 4 having a hot cathode are irradiated onto the raw material  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  inside the crucible 3 of cartridge as changing a track of them through a magnetic field.

In this case, the deposition rate is controlled by controlling a voltage applied to the electron gun 4 and changing electric current of the electron gun 4. Details of it are omitted here, since they were described in the first embodiment.

Next, at a phase where the deposition rate has reached a target value, a voltage of 1.0 kV is applied to the ion accelerating electrode 8 of the ion gun 6 to run an ion current of 20 mA inside the ion gun 6. The ion gun 6, which is of hot cathode type, ionizes an element of activated gas by colliding electrons against the activated gas (oxygen). Nitrogen easy to ionize is ionized above the ion gun 6 by electrons emitted from it. Namely, nitrogen ions are generated by generating oxygen ions by means of the ion gun 6 and then making them collide against nitrogen gas. After performing this ionizing process for



about 2 seconds, the shutter 5 over the crucible 3 of cartridge type is opened to start depositing a TiON film on the substrates 16.

In a process of depositing a TiON film on the substrates 16, thickness of the TiON film deposited on the monitoring glass substrate 14 is monitored by means of the first and second film thickness monitors 13 and 15 of photoelectric type. At the same time as this, a deposition rate of the TiON film is monitored by means of the deposition rate monitor 12 of crystal oscillator type.

In this case, in order to obtain an optical film of 2.44 in refractive index, a deposition rate is set as 0.5 Å/sec on the basis of Figure 5, for example. Since a refractive index shown in Figure 5 was measured with a visible light of 0.63  $\mu\text{m}$  in wavelength, it was evaluated as 2.55 at a deposition rate of 0.5 Å/sec, but it has been experimentally confirmed that the refractive index is evaluated as 2.44 when calibrating it with a light of a semiconductor laser of 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength. Measurement of a refractive index by means of a light of 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength is slightly shifted from measurement of it by means of a visible light.

As a result of analyzing a grown TiON film by means of a Fourier transform infrared absorption analysis method (FT-IR), it has been confirmed that there are O-N bonds in molecules of the TiON film and they compose a compound.

According to the result of the analysis, a TiON film grown by an optical film forming method of this embodiment has a spectrum where peaks appear on 490  $\text{cm}^{-1}$ , 436  $\text{cm}^{-1}$ , and 395  $\text{cm}^{-1}$  which show  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiN}$ . Thus it has been confirmed that the TiON film has an intermediate composition between  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiN}$  and has a composition where Ti-O-N and Ti-O-O-N and the like are bonded with each other because its spectrum has three peaks.

From the first and second embodiments, it is known that a refractive index of a TiON film can be easily controlled in a range of 2.2 to 2.9.

#### (Third embodiment)

This embodiment relates to a method for forming an antireflection film of a semiconductor laser using a TiON film.

In order to make the best use of functionality of a semiconductor laser, it is necessary to very accurately control reflectivity of it and keep its antireflection film at 0.01 % or less in reflectivity.

An antireflection film used in a semiconductor laser or the like is composed of a multi-layered dielectric film which has plural dielectric films in it each of which has thickness of  $1/4$  wavelength of a light to be prevented its reflection.

Up to now, a multi-layered antireflection film composed of dielectric has been composed by layering plural dielectric films on a glass or plastic substrate, but in case of applying such an antireflection film as this to such a semiconductor device as a semiconductor laser, particularly to a compound semiconductor optical device, it has been known that such an antireflection film as this has a limit in its adhesion to a semiconductor layer composing a compound semiconductor optical device, an inner stress of it, its electric characteristics such as an interface level of a semiconductor substrate, a comprehensive life of a device, and the like.

An object of this embodiment is to provide an antireflection film which has a small number of optical films to grow, good adhesive to a substrate, excellent electric characteristics of its contact face, and a long life, so-called, an antireflection film fit for a semiconductor substrate.

The least number of optical film layers necessary for attaining the object, namely, for attaining a reflectivity of 0.01 % or less is "2" which is attained by an existing technology, and a two-layered film known by now is a combination of a ZnSe film and an  $\text{MgF}_2$  film.

A semiconductor laser of 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength attains a two-layered antireflection film of 0.01 % in reflectivity by having an optical film of 2.44 in refractive index as the first layer and an optical film of 1.37 in refractive index as the second layer.

As described above, however, ZnSe has two problems.

First, ZnSe cannot fully attain a refractive index of 2.42 to 2.44 even if it is required as an optimal refractive index according to difference in structure of semiconductor lasers. ZnSe has a refractive index of 2.46.

Second, ZnSe has a problem whether or not it is an adequate material in points of physical adhesion to a crystal of InP or InGaAsP, for example, composing a semiconductor laser and stress and durability and electric characteristics in the contact face and the like. For example, ZnSe has such a great problem that when a MgF<sub>2</sub> film is formed on a ZnSe film the two films are liable to exfoliate from each other due to an internal stress generated between them, in case that ZnSe is applied to a semiconductor laser.

Now, as an example, a semiconductor laser having an antireflection film a part of which is composed of an optical film good in controllability of its refractive index as described in the first and second embodiments is described in the following.

In Figure 6, a semiconductor laser 21, which has a construction in which an activated layer 23 is held between two clad layers 22 and 24, has an antireflection film 25 formed on one end of it which is composed of a high-refractive-index optical film 26 and a low-refractive-index optical film 27 and has a reflection film 28 formed on the other end of it which is composed of a low-refractive-index optical film 30 and a high-refractive-index optical film 29. Reference symbol 18 shows a semiconductor substrate having the lower clad layer 24 formed on it, symbol 19 shows an electrode formed on the downside face of the semiconductor substrate, and symbol 20 shows an electrode formed on the upper clad layer 22.

The high-refractive-index optical film 26 and the low-refractive-index optical film 27 which compose the antireflection film 25 are, respectively, 2.44 and 1.37 in refractive index, and in thickness they are 1/4 wavelength of a light whose reflection is to be prevented. The high-refractive-index optical film 26 is formed directly on one end face of the semiconductor laser 21. It has been found by an ordinary optical computation for obtaining a condition where the incident light and the reflected light are reverse to each other in phase that these refractive indexes are optimal to the antireflection film.

This embodiment uses a TiON film of 2.44 in refractive index as the high-refractive-index optical film 26 of the antireflection film 25 and uses an magnesium fluoride (MgF<sub>2</sub>) film or a lithium fluoride (LiF) film as the low-refractive-index optical film 27. A method for forming the TiON film composing the high-refractive-index optical film 26 was already described in the first and second embodiments. On the other hand, the high-refractive-index optical film 29 and the low-refractive-index optical film 30 which compose the reflection film 28 are, respectively, 2.44 and 1.37 in refractive index, and in thickness they are 1/4 wavelength of a light to be reflected. The low-refractive-index optical film 30 is formed directly on the other end face of the semiconductor laser 21. This embodiment uses a TiON film of 2.44 in refractive index as the high-refractive-index optical film 29 and an MgF<sub>2</sub> film or a LiF film or silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) film as the low-refractive-index optical film 30. A method for forming the TiON film is described in the following.

Figure 7 is a graph showing relation between temperature and a percentage of the accumulated number of semiconductor lasers deteriorated in characteristics in a humidity test of semiconductor lasers of the third embodiment. The axis of abscissa shows temperature ( DEG C) and the axis of ordinate shows a percentage of the accumulated number of semiconductor lasers deteriorated in characteristics (%). This figure shows a percentage of the accumulated number of semiconductor lasers deteriorated in characteristics by exfoliation of the reflection film in case of setting the humidity at 65 % and changing the temperature.

In Figure 7, curve a shows a percentage of the accumulated number of semiconductor lasers deteriorated in characteristics of TiON-MgF<sub>2</sub> films of this embodiment, and curve b shows a percentage of the accumulated number of semiconductor lasers deteriorated in characteristics of publicly known ZnSe-MgF<sub>2</sub> films.

As clearly known from these curves a and b, a percentage of the accumulated number of semiconductor lasers deteriorated in characteristics of the antireflection film 25 of TiON-MgF<sub>2</sub> of this embodiment in relation to temperature has been greatly improved as compared with a percentage of the accumulated number of semiconductor lasers deteriorated in characteristics of the ZnSe-MgF<sub>2</sub> films.

Although being unshown in a figure, it is found by observing the antireflection films by means of a microscope that the TiON-MgF<sub>2</sub> films of this embodiment are only changed in color instead of exfoliated, while the existing ZnSe-MgF<sub>2</sub> films are exfoliated. This fact shows that an adhesive force of

the ZnSe-MgF<sub>2</sub> films to a semiconductor layer is weaker in comparison with an adhesive force of the TiON films to a semiconductor layer. In this case, it is possible to form a TiON film being intermediate in refractive index between TiO<sub>2</sub> and TiN by making the TiON film intermediate in composition between TiO<sub>2</sub> and TiN. Concrete description of them is omitted here since it was already described.

Figure 8 is a perspective view of a semiconductor optical device which has an optical modulator and a DFB laser integrated in it and has the above-mentioned antireflection film formed on it.

The DFB laser 31 and the optical modulator 32 are composed of an InP crystal substrate and an InGaAsP layer grown on it, and the DFB laser 31 and the optical modulator 32 are divided from each other by an InP high-resistance layer. And the DFB laser 31 and the optical modulator 32 respectively have upper electrodes 33 and 34 composed of three layers of Ti, Pt, and Au as well as a common lower electrode 37 composed of two layers of AuGe and Au. An optical output end 35 of the optical modulator 32 is covered with an antireflection film 38 composed of two layers of TiON and MgF<sub>2</sub>, and the end face of the DFB laser 31 opposite to the antireflection film 38 is covered with a reflection film 36.

The DFB laser 31 has a diffraction grating along the activated layer, and a laser light of single mode emitted from its output end is introduced into the optical modulator 32 side and is modulated in its waveguide. The optical modulator 32 has a construction for utilizing the Franz-Keldysh effect that the light inside the waveguide is absorbed by reduction of a band gap of the semiconductor layer caused by a high electric field generated by a voltage applied between the upper electrode 34 and the lower electrode 37, and the laser light is modulated by variation of the voltage applied to the optical modulator 32.

By the way, it has an influence upon a degree of single mode of the laser light whether the antireflection film 38 formed on the end face of the optical modulator 32 is excellent or not in performance. Even if the antireflection film 38 satisfies a condition of 0.01 % or less in reflectivity, mode change in modulation (chirping) and controllability of the primary mode are varied between a case of using such an optical film as ZnSe slightly shifted in refractive index from a designed value and a case of using a TiON film exactly matched in refractive index with the designed value by controlling its refractive index.

This problem appears as increase of an error bit rate in an actual optical communication system.

The TiON film composing the two-layered antireflection film 38, as described above, is formed by irradiating ions of nitrogen and oxygen onto a semiconductor substrate as well as irradiating Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> vaporized by an electron beam onto the semiconductor substrate.

In this case, since a refractive index of the TiON film is determined by a bonding state of the introduced oxygen and nitrogen ions, a refractive index of the TiON film is controlled in a range of 2.2 to 2.9 by changing the bonding state as adjusting its deposition rate. In this way, a high-refractive-index optical film of 2.44 in refractive index is obtained which this embodiment aims at. A film thickness obtained in this case is 1450 Å.

The low-refractive-index optical film is obtained by forming an MgF<sub>2</sub> film of 2750 Å in thickness on the TiON film by means of an ordinary electron beam deposition method using MgF<sub>2</sub> as a raw material inside the same deposition chamber.

The antireflection film 38 made in such a manner as this was 0.01 % in reflectivity and its semiconductor laser was satisfactory in modulator characteristics.

Such an antireflection film may be applied to a light receiving face of a light detecting device or other semiconductor optical devices in addition to a semiconductor laser. The TiON film shows optical absorption of the same degree as ZnSe.

(Fourth embodiment)

In the above-mentioned embodiment, it was described to use a TiON film of 2.2 to 2.9 in refractive index as a high-refractive-index optical film composing an antireflection film. However, in case of using TiON for a high-refractive-index optical film composing a multi-layered reflection film, a TiON growing method as described above cannot be adopted as it is, since a refractive index of 3.0 or more is needed from an optical theory. A TiON film is a dielectric film and does not interfere with oscillation of a

semiconductor laser and has a little optical absorption made by its crystal and can be formed at a low temperature, it can be applied to a reflection film if it attains a refractive index of 3.0 or more.

The inventors have found that a TiON film of 3.0 or more in refractive index can be obtained by introducing only nitrogen gas into the deposition chamber 1 through the gas introducing intake 9 and into the ion gun 6 and then bonding nitrogen ions with particles to be deposited from the crucible 3 cartridge type in case of forming a TiON film by means of an ion assist deposition method. According to this method, an optical film which is equivalent to Si or Ge in refractive index and is very little in optical absorption in a range of near infrared has been formed.

This method is described in detail in the following.

Figure 9 shows an effect of this embodiment in which only nitrogen ions are irradiated, where the axis of abscissa shows a value of electric current applied to the ion gun 6 and the axis of ordinate shows a refractive index of the TiON film.

Curve a shown in Figure 9 shows a result of measuring a refractive index as changing a deposition rate by changing an amount of electric current applied to the ion gun 6 under a condition of irradiating ions of oxygen and nitrogen at the same time.

It is known that the refractive index reaches a peak when the electric current of the ion gun 6 is 20 mA and the refractive index little varies even if the current is increased more. The reason is that ionizing energy for ionizing the oxygen and nitrogen is given by energy of ion irradiation and becomes saturated as keeping a certain level when it exceeds a peak energy determined according to a kind of activated gas.

Curve b shows that ions to be bonded with TiO can be limited to only nitrogen by performing irradiation of only nitrogen ions and the refractive index is raised by increasing nitrogen content of the TiON film. The reason why the refractive index is still raised when the electric current of the ion gun 6 becomes greater than 20 mA is that since ions of only one element (nitrogen) are irradiated, nitrogen ions are more intensely implanted into the film and so a filling degree of the TiON film is increased.

The inventors have found that a range of adjusting the refractive index is made wider by adjusting a scattering speed of particles of starting material vaporized from the crucible 3 of cartridge type in case of growing a TiON film. When the electric current being run in the ion gun 6 was set as 50 mA and the deposition rate was increased by changing the current of the electron gun 4, a refractive index of 4.0 was obtained. Curve c shows that a filling rate of the film is increased and a range of adjusting the refractive index is widened in case of setting the deposition rate R as 0.5 Å/Sec by reducing the electric current of the electron gun 4. In the curve b, the deposition rate R is 1.0 Å/Sec.

According to this embodiment, a reflection film is obtained by combining a high-refractive-index TiON film formed by means of an ion assist deposition method where only nitrogen ions are irradiated and another low-refractive-index optical film together. Such a TiON film as this is formed by means of an ion assist deposition apparatus shown in Figure 1.

In case of forming a TiON film by means of this apparatus, only nitrogen gas is introduced into the deposition chamber 1 through the gas introducing intake 9 and into the ion gun 6 and nitrogen ions emitted from the ion gun 6 are bonded with particles vaporized from the crucible 3 of cartridge type.

A high-refractive-index optical film composed of TiON is used for a laser light of 1.3  $\mu\text{m}$  to 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength. In measuring its refractive index, a laser light of 0.63  $\mu\text{m}$  in wavelength was used. As described above, a refractive index of 2.55 for a light of 0.63  $\mu\text{m}$  in wavelength is slightly shifted to 2.44 for a laser light of 1.55  $\mu\text{m}$  in wavelength. In order to function as a multi-layered reflection film, it is desirable for the high-refractive-index optical film to be controlled in a range of 3.4 to 3.8 in refractive index.

A method for forming a TiON film having such a refractive index is described in the following.

First, substrates 16 are mounted on the downside face of the substrate mounting rotary dome 2 and the crucible 3 of cartridge type filled with  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  is set inside the deposition chamber 1. After this, the inside of the deposition chamber 1 is exhausted by an unshown rotary pump and mechanical booster pump through the exhaust outlet 11 to a medium vacuum, and then is exhausted by an unshown cryopump to a high vacuum of  $1.5 \times 10^{-5}$  Pa.

At a point of time when the vacuum of the deposition chamber 1 has reached a target value, nitrogen

gas is introduced through the ionizing gas introducing intake 7 and a flow rate of the nitrogen gas is adjusted by means of the automatic pressure regulator 10 so that the inside of the deposition chamber 1 may be kept at a pressure of  $4.5 \times 10$  Pa. After the above-mentioned preparation for deposition has been finished, thermal electrons emitted from the electron gun 4 having a hot cathode are irradiated onto the raw material TiO<sub>2</sub> inside the crucible 3 of cartridge type as bending a track of the thermal electrons through a magnetic field. In this case, the growth rate of the TiON film on the substrates 16 is controlled by controlling electric current of the electron gun 4.

At a point of time when the deposition rate has reached a target value, a voltage of 1.0 kV is applied to the ion accelerating electrode 8 of the ion gun 6 of Kaufmann type to run an ion current of 50 mA. And 2 seconds after starting to take out a nitrogen ion beam from the ion gun 6, the shutter 5 over the crucible 3 of cartridge type is opened to start deposition of TiON onto the substrates 16.

In a process of depositing a TiON film on the substrates 16, thickness of the TiON film deposited on the monitoring glass substrate 14 is monitored by means of the first and second film thickness monitors 13 and 15 of photoelectric type, and a deposition rate of the TiON film is monitored by means of the deposition rate monitor 12 of crystal oscillator type.

In this case, a TiON film of 3.6 in refractive index has been formed by keeping the deposition rate at 0.5 Å/sec.

The TiON film formed by this method is less in optical absorption in a range of near infrared than an Si film.

In this manner, it has been confirmed by an experiment that a TiON film having a refractive index in a range of 2.8 to 4.0 can be formed by emitting only nitrogen ions from the ion gun 6 toward the substrates 16.

(Fifth embodiment)

This embodiment relates to a method for forming a reflection film of a semiconductor laser using a TiON film.

Figure 10 is a side view of a semiconductor laser of this embodiment, where the semiconductor laser 41 has a construction in which an activated layer 43 is held between two clad layers 42 and 44. A cleavage surface 45 is formed at one end face of it which is to be the optical output end and a multi-layered reflection film 46 is formed on a cleavage surface of the other end face of it. A resonator is composed of the cleavage surface 45 and the reflection film 46 and a semiconductor layer between them.

The reflection film 46 uses a TiON film of 3.6 in refractive index as a high-refractive-index optical film 47 of it and an SiO<sub>2</sub> film as a low-refractive-index optical film 48 of it. Film thickness of them is  $1/4$  wavelength of the light to be reflected, and the high-refractive-index optical film 47 is disposed outside the low-refractive-index optical film 48.

Although the TiON film is optically similar to a reflection film using Si or Ge, since TiON is less in optical absorption than Si or Ge, the TiON film is more excellent as the high-refractive-index optical film 47 composing the multi-layered reflection film 46.

Such dielectric material as MgF<sub>2</sub> and LiF may be used as a low-refractive-index optical film 48.

According to the invention, as described above, since a high-refractive-index layer composing such a multi-layered optical film as a multi-layered antireflection or reflection film is made of oxidic nitride, it is possible to precisely control characteristics of a semiconductor laser by applying the high-refractive-index layer to the semiconductor laser as controlling the refractive index of the oxidic nitride in a range of 2.2 to 4.0 according to a condition of an ion assist deposition method. And by forming such an optical film as this on the optical input and output end faces of such an optical part as a light detecting device, a light emitting device, an optical filter device, and the like, their optical input and output performance can be improved in efficiency.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

## Claims

1. An optical film of multi-layered structure comprising a high-refractive-index (26,47) layer composed of titanium oxidic nitride and a low-refractive-index layer (27,48).
2. An optical film in claim 1, wherein the high-refractive-index layer (26,47) have a refractive index in a range of 2.2 to 4.0 for a visible light.
3. An optical film as defined in claim 1, wherein the low-refractive-index layer (27,48) is composed of one of magnesium fluoride, lithium fluoride, and silicon oxide.
4. An optical film as defined in claim 1, wherein the high-refractive-index layer (26,47) and the low-refractive-index layer (27,48) are formed on an optical input/output portion of an optical device (21,41).
5. An optical film as defined in claim 4, wherein the optical device (21,41) is a laser diode.
6. An optical film forming method comprising a process of forming a titanium oxidic nitride layer by means of an ion assist deposition method as a high-refractive-index layer piled up on a low-refractive-index layer.
7. An optical film forming method as defined in claim 6, wherein the ion assist deposition method is a film forming method of vaporizing a raw material of the high-refractive-index layer by irradiating electrons from an electron gun onto a block of the raw material and ionizing gaseous elements different from each other inside and outside an ion gun and then bonding the ionized gaseous elements together with the vaporized raw material.
8. An optical film forming method as defined in claim 6, wherein the raw material is titanium oxide and the gaseous element inside the ion gun is oxygen, and the gaseous element outside the gun is nitrogen.
9. An antireflection film of multi-layered structure comprising a high-refractive-index layer (26) and a low-refractive-index layer (27), wherein the high-refractive-index layer (26) is composed of a titanium oxidic nitride film having a refractive index in a range of 2.2 to 2.9 for a visible light.
10. An antireflection film as defined in claim 9, wherein the low-refractive-index layer (27) is composed of one of magnesium fluoride and lithium fluoride.
11. An antireflection film forming method comprising:  
forming a high-refractive-index layer composed of titanium oxidic nitride on an optical input/output portion of an optical device by means of an ion assist deposition method; and  
forming a low-refractive-index layer on the high-refractive-index layer.
12. An antireflection film forming method as defined in claim 11, wherein the ion assist deposition method is a film forming method of vaporizing a raw material of the high-refractive-index layer by irradiating electrons from an electron gun onto a block of the raw material and irradiating the vaporized raw material onto an optical input/output portion and at the same time ionizing gaseous elements different from each other inside and outside an ion gun and bonding the ionized gaseous elements together with the vaporized raw material.
13. An antireflection film forming method as defined in claim 12, wherein the raw material is titanium oxide and the gaseous element inside the ion gun is oxygen, and the gaseous element outside the ion gun is nitrogen.
14. An antireflection film forming method as defined in claim 12, which irradiates oxygen ionized by the ion gun together with the raw material onto an optical input/output portion and irradiating nitrogen ionized by the oxygen ions onto the optical input and output end faces.
15. An antireflection film forming method as defined in claim 12, wherein a refractive index of the high-refractive-index layer is adjusted by changing a deposition rate of the high-refractive-index layer through changing electric current supplied to the electron gun.
16. An antireflection film forming method as defined in claim 12, wherein a refractive index of the high-

refractive-index layer is adjusted by adjusting a voltage applied to the electron gun.

17. An antireflection film forming method as defined in claim 12, wherein a refractive index the high-refractive-index layer is controlled by adjusting a electric applied to the ion gun.

18. An antireflection film forming method as defined in claim 11, wherein a refractive index of the high-refractive-index layer is adjusted by changing a deposition rate of the ion assist deposition method.

19. A reflection film of multi-layered structure comprising a high-refractive-index layer (47) and a low-refractive-index layer (48), wherein the high-refractive-index layer (47) is composed of a titanium oxidic nitride film having a refractive index in a rang of 2.8 to 4.0 for a visible light.

20. A reflection film as defined in claim 19, wherein the low-refractive-index layer (48) is composed of one of magnesium fluoride, lithium fluoride, and silicon oxide.

21. A reflection film forming method comprising:  
forming a low-refractive-index layer on an optical input/output portion of an optical device; and  
forming a high-refractive-index layer composed of titanium oxidic nitride on the low-refractive-index layer by means of an ion assist deposition method.

22. A reflection film forming method as defined in claim 21, wherein the ion assist deposition method is a film forming method of vaporizing a raw material of the high-refractive-index layer by irradiating electrons from an electron gun onto a block of the raw material and irradiating the vaporized raw material onto the low-refractive-index and at the same time a ionizing gaseous element from an ion gun and bonding the ionized gaseous element together with the vaporized raw material.

23. A reflection film forming method as defined in claim 22, wherein the raw material is titanium oxide and the ionized element is nitrogen.

24. A reflection film forming method as defined in claim 22, wherein a refractive index of the high-refractive-index layer is controlled by adjusting a electric current applied to the ion gun.

25. A reflection film forming method as defined in claim 22, wherein the vaporized raw material composed of titanium oxide and the ionized nitrogen only are irradiated onto the low-refractive-index layer.

26. A reflection film forming method as defined in claim 21, wherein a refractive index of the high-refractive-index layer is adjusted by changing a deposition rate in the ion assist deposition method.

27. An optical film of multi-layer structure comprising a low-refractive-index layer and a high-refractive-index layer composed of one of aluminum oxidic nitride and silicon oxidic nitride.

28. An optical film forming method comprising a process of forming a high-refractive-index layer of aluminum oxidic nitride or silicon oxidic nitride on a low-refractive-index layer by means of an ion assist deposition method, wherein the ion assist deposition method is a film forming method of vaporizing a raw material composing the high-refractive-index layer by irradiating electrons onto the raw material by means of an electron gun and at the same time ionizing gaseous elements different from each other inside and outside an ion gun and then bonding the ionized elements together with the vaporized raw material.

29. An optical film forming method as defined in claim 28, wherein the gaseous elements different from each other are oxygen and nitrogen.

30. An optical device having an optical film of multi-layered structure comprising a high-refractive-index layer composed of one of titanium oxidic nitride, aluminum oxidic nitride, and silicon oxidic nitride and a low-refractive-index layer.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-113901

(43) 公開日 平成7年(1995)5月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/11				
C 2 3 C 14/06	L	9271-4K		
14/48	D	8414-4K		
		7724-2K	G 0 2 B 1/10	A

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 12 頁)

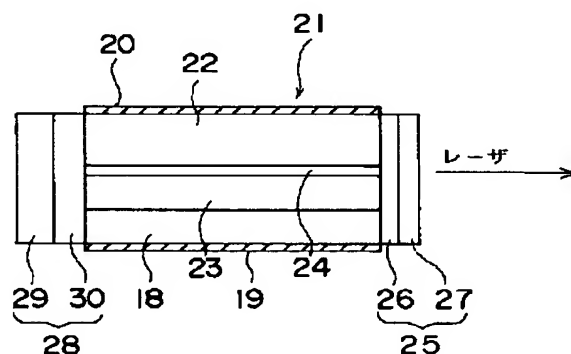
(21) 出願番号	特願平5-320458	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22) 出願日	平成5年(1993)12月20日	(72) 発明者	岡田 亘正 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-210047	(72) 発明者	大坂 重雄 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)8月25日	(72) 発明者	三浦 秀一 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 岡本 啓三

(54) 【発明の名称】 光学膜とその形成方法、反射防止膜とその形成方法、反射膜とその形成方法および光学膜を備えた光素子

(57) 【要約】

【目的】 半導体光素子の光入射端、光出射端などに形成される多層構造の光学膜に関し、多層構造を構成する高屈折率層の屈折率を広く制御すること。

【構成】 高屈折率層と低屈折率層からなる多層構造に形成され、該高屈折率層は酸化窒化チタン膜から形成されていることを含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】低屈折率層と酸化窒化チタンよりなる高屈折率層とからなる多層構造を有することを特徴とする光学膜。

【請求項 2】低屈折率層に接して、イオンアシスト蒸着法によって酸化窒化チタンよりなる高屈折率層を形成する工程を含むことを特徴とする光学膜の形成方法。

【請求項 3】前記イオンアシスト蒸着法は、電子ガンによって高屈折率層を形成する原料物質に電子を照射して蒸発させるとともに、イオンガンと蒸着室内に異なるガスを導入してイオン化して蒸発した原料物質と結合させることを特徴とする請求項 2 記載の光学膜の形成方法。

【請求項 4】前記異なるガスは、酸素と窒素であることを特徴とする請求項 3 記載の光学膜の形成方法。

【請求項 5】高屈折率層と低屈折率層からなる多層構造を有し、該高屈折率層は屈折率 2.2～2.9 の酸化窒化チタン膜から形成されていることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 6】イオンアシスト蒸着法により光素子の光入出力端の上に酸化窒化チタンよりなる高屈折率層を形成する工程と、前記高屈折率層の上に低屈折率層を形成する工程とを有することを特徴とする反射防止膜の形成方法。

【請求項 7】前記イオンアシスト蒸着法は、電子ガンによって高屈折率層を形成する原料物質に電子を照射して蒸発させるとともに、イオンガンと蒸着室内に異なるガスを導入してイオン化して蒸発した原料物質と結合させることを特徴とする請求項 6 記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項 8】前記異なるガスは、酸素と窒素であることを特徴とする請求項 7 記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項 9】前記高屈折率層の屈折率は、前記イオンアシスト蒸着法による蒸着速度を変えることによって調整することを特徴とする請求項 6 記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項 10】前記高屈折率層は、電子ガンから電子を照射して蒸発させた原料物質を前記光入出力端に照射することにより形成されるとともに、該電子ガンへの印加電圧と供給電流を調整することによって前記高屈折率層の屈折率が制御されることを特徴とする請求項 6 記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項 11】前記電子ガンへの前記供給電流を変えることにより前記高屈折率層の蒸着速度を変えて前記高屈折率層の屈折率を調整することを特徴とする請求項 10 記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項 12】前記電子ガンへの前記印加電圧を調整することにより前記高屈折率層の屈折率を調整することを特徴とする請求項 10 記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項 13】前記イオンガンによってイオン化された酸素を前記原料物質とともに前記光入出力端に照射し、

該酸素イオンによってイオン化された窒素を前記光入出力端に照射することを特徴とする請求項 10 記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項 14】低屈折率層に接して、イオンアシスト蒸着法によって酸化窒化アルミニウム或いは酸化窒化シリコンよりなる高屈折率層を形成する工程を含み、前記イオンアシスト蒸着法は、電子ガンによって高屈折率層を形成する原料物質に電子を照射して蒸発させるとともに、イオンガンと蒸着室内に異なるガスを導入してイオン化して蒸発した原料物質と結合させることを特徴とする光学膜の形成方法。

【請求項 15】前記異なるガスは、酸素と窒素であることを特徴とする請求項 14 記載の光学膜の形成方法。

【請求項 16】高屈折率層と低屈折率層からなる多層構造を有し、該高屈折率層は屈折率 2.8～4.0 の酸化窒化チタン膜から形成されていることを特徴とする反射膜。

【請求項 17】光素子の光入出力端の上に低屈折率層を形成する工程と、イオンアシスト蒸着により前記低屈折率層の上に酸化窒化チタンよりなる高屈折率層を形成する工程とを有することを特徴とする反射膜の形成方法。

【請求項 18】前記高屈折率層の屈折率は、前記イオンアシスト蒸着の際の蒸着速度を変えることによって調整することを特徴とする請求項 17 記載の反射膜の形成方法。

【請求項 19】前記高屈折率層は、電子ガンから電子を照射して蒸発させた原料物質を前記低屈折率層の上に照射するにより形成されるとともに、該電子ガンへの印加電圧と供給電流を調整することによって屈折率が制御されることを特徴とする請求項 18 記載の反射膜の形成方法。

【請求項 20】蒸発した前記原料物質とイオン化された窒素だけを前記低屈折率層に照射することを特徴とする請求項 17 記載の反射膜の形成方法。

【請求項 21】請求項 1、2、3、4、14、16 又は 17 記載の前記低屈折率層は、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム、酸化シリコンのいずれかから構成されていることを特徴とする光学膜。

【請求項 22】共振器の一端に請求項 16 記載の反射膜が形成されていることを特徴とする光学膜を備えた光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光学膜とその形成方法、反射防止膜とその形成方法、反射膜とその形成方法および光学膜を備えた光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、長距離化、大容量化、高速化された光ファイバを用いた光通信、及び、光を用いた集積回

路間の信号伝送のように、光を利用した情報伝送技術の発展が目覚ましい。光を利用した技術をさらに進展させるためには、高精度、高出力で安定な光源や、光を高精度に制御する手段や、より低損失の伝送路や、光交換器などを開発することが要求される。光を高精度に制御するための手段としては、光伝送路や光交換器等に種々の光学膜を用いることや、半導体レーザーの共振器を構成するために反射防止膜、反射膜などを使用することが含まれる。

【0003】次に、半導体光素子に用いられる反射防止膜について説明する。例えば半導体レーザーの光出力端に形成される反射防止膜は、その反射率を0.01%以下に抑えることが要求されている。レンズコーティングの技術分野ではそのような反射防止膜を実現するために、15層からなる多層誘電体膜構造が採用されている。

【0004】半導体レーザーにおいても、そのような多層誘電体膜構造を用いることが考えられるが、膜の構成材料や膜の形成方法は光素子の寿命を支配する決定的な要因の1つとなるため、レンズコーティングの技術分野で使用される光学膜をそのまま用いることはできない。半導体レーザーにおいては、反射防止膜の材料や形成方法に制限があり、実験的な事実に基づいて選択する以外に方法はなく、また、反射防止膜と半導体レーザーとの熱膨張係数の違いも考慮して層数も可能な限り少なくすることが望ましい。

【0005】反射防止膜の目的とする反射率を得るための最も少ない層数は「2」であるため、例えば1.55 $\mu$ mの半導体レーザーの光伝播定数の計算から導きだせる反射防止膜として、例えば、高屈折率光学膜と低屈折率光学膜からなる二層構造を採用し、高屈折率光学膜の屈折率を2.44、その膜厚を1450Åとし、低屈折率光学膜の屈折率を1.37、その膜厚を2750Åとしたものがある。その反射率は0.01%に抑えられる。

【0006】屈折率1.37の光学膜はLiFやMgF<sub>2</sub>などの光学材料を用いて一般的な真空蒸着によって形成することができるが、屈折率2.44の光学膜を構成する光学材料は知られていない。2.44に近い屈折率を有する材料として屈折率2.46のZnSeが用いられるが、この材料は屈折率を大きく変えることができない。次に、光素子に用いられる反射膜について説明する。

【0007】例えば半導体レーザーの共振器を構成するための反射膜は、低損失であり、素子の特性に合わせた比較的高い反射率が要求されている。レンズコーティングなどの可視の波長領域を主体とした技術分野では、ZnS、ZnSe、CeO<sub>2</sub>のように屈折率が2.0~2.4を示す高屈折率な光学膜と、SiO<sub>2</sub>やMgF<sub>2</sub>、LiFのように屈折率が1.35~1.47を示す低屈折率な光学膜を組み合わせることにより、低損失で高い反射率が得られることが知られている。

【0008】しかし、半導体レーザーの技術分野では使用

している波長領域が近赤外線領域であることから、上記した屈折率よりも高いこと、高出力を図るために光の吸収がないこと、の2つの条件を満たすことが要求される。屈折率が高いという条件を満たすものとしてSiやGeなどが知られ、例えばSiとSiO<sub>2</sub>のペアをそれぞれ波長の1/4の厚さに形成した多層構造の高反射膜がある。この組み合わせの反射膜は半導体レーザーに用いられているが、SiやGeは近赤外線領域に光吸収を持つため、上記した2つの条件を完全に満たすものではない。

【0009】Siの光の吸収を改善する方法として、成長方法の改善が挙げられているが、いずれも良い結果が得られていない。例えば、蒸着によりSiを成長する方法によれば、低温で膜が形成されるので半導体への熱的ダメージは少なく、膜厚計をチャンバ内に取り込むことにより高精度な膜厚制御が可能であるという利点がある反面、その結晶が多結晶であるために光吸収が大きい。

【0010】また、CVDによるSiの成長方法では、所望の膜質を安定に形成できるが、高温プロセスであるために、半導体へのダメージがある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】ところで、多層構造の反射防止膜を構成する高屈折率層として所望の屈折率が得られない場合には、半導体レーザーの性能が設計通りにならないので、最適な屈折率を有する光学膜の材料或いはそのような膜の形成方法が望まれる。一方、多層構造の反射膜を構成する高屈折率層としてSiを使用する場合に、低温プロセスで結晶性が改善する方法があったとしても、Siはガラスなどの誘電体と比較して電気伝導性が高いので、半導体レーザーのpn接合に接触させるとレーザー発振に支障をきたす。

【0012】また、半導体光素子用の反射防止膜や反射膜を形成するために用いる光学膜の最適な屈折率は一点ではなく、例えば、半導体レーザーの光導波路の構造などによって屈折率を変える必要がある。このため、反射防止膜や反射膜の屈折率も任意に調整できる技術が望まれている。本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであって、成長条件によって屈折率を広く変えることができる高屈折率層を有する光学膜とその形成方法、反射防止膜とその形成方法、反射膜とその形成方法および光学膜を備えた光素子を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記した課題は、低屈折率層と酸化窒化チタンよりなる高屈折率層とからなる多層構造を有することを特徴とする光学膜によって達成する。または、低屈折率層に接して、イオンアシスト蒸着法によって酸化窒化チタンよりなる高屈折率層を形成する工程を含むことを特徴とする光学膜の形成方法により達成する。

【0014】前記光学膜の形成方法において、前記イオ

ンアシスト蒸着法は、電子ガンによって高屈折率層を形成する原料物質に電子を照射して蒸発させるとともに、イオンガンと蒸着室内に異なるガスを導入してイオン化して蒸発した原料物質と結合させることである。前記光学膜の形成方法において、前記異なるガスは酸素と窒素である。

【0015】または、高屈折率層と低屈折率層からなる多層構造を有し、該高屈折率層は屈折率2.2～2.9の酸化窒化チタン膜から形成されていることを特徴とする反射防止膜によって課題を解決する。または、イオンアシスト蒸着法により光素子の光入出力端の上に酸化窒化チタンよりなる高屈折率層を形成する工程と、前記高屈折率層の上に低屈折率層を形成する工程とを有することを特徴とする反射防止膜の形成方法により課題を解決する。

【0016】前記反射防止膜の形成方法において、前記イオンアシスト蒸着法は、電子ガンによって高屈折率層を形成する原料物質に電子を照射して蒸発させるとともに、イオンガンと蒸着室内に異なるガスを導入してイオン化して蒸発した原料物質と結合させることである。前記異なるガスは、酸素と窒素である。前記反射防止膜の形成方法において、前記高屈折率層の屈折率は、前記イオンアシスト蒸着法による蒸着速度を変えることによって調整することである。

【0017】前記反射防止膜の形成方法において、前記高屈折率層は、電子ガンから電子を照射して蒸発させた原料物質を前記光入出力端に照射することにより形成されるとともに、該電子ガンへの印加電圧と供給電流を調整することによって前記高屈折率層の屈折率が制御されることを特徴とする。この場合、前記電子ガンへの前記供給電流を変えることにより前記高屈折率層の蒸着速度を変えて前記高屈折率層の屈折率を調整することを特徴とする。また、前記電子ガンへの前記印加電圧を調整することにより前記高屈折率層の屈折率を調整することを特徴とする。また、前記イオンガンによってイオン化された酸素を前記原料物質とともに前記光入出力端に照射し、該酸素イオンによってイオン化された窒素を前記光入出力端に照射することを特徴とする。

【0018】または、低屈折率層に接して、イオンアシスト蒸着法によって酸化窒化アルミニウム或いは酸化窒化シリコンよりなる高屈折率層を形成する工程を含み、前記イオンアシスト蒸着法は、電子ガンによって高屈折率層を形成する原料物質に電子を照射して蒸発させるとともに、イオンガンと蒸着室内に異なるガスを導入してイオン化して蒸発した原料物質と結合させることを特徴とする光学膜の形成方法により課題を解決する。この場合、前記異なるガスは、酸素と窒素であることを特徴とする。

【0019】または、高屈折率層と低屈折率層からなる多層構造を有し、該高屈折率層は屈折率2.8～4.0

の酸化窒化チタン膜から形成されていることを特徴とする反射膜によって課題を解決する。または、光素子の光入出力端の上に低屈折率層を形成する工程と、イオンアシスト蒸着により前記低屈折率層の上に酸化窒化チタンよりなる高屈折率層を形成する工程とを有することを特徴とする反射膜の形成方法により課題を解決する。

【0020】その反射膜の形成方法において、前記高屈折率層の屈折率は、前記イオンアシスト蒸着の際の蒸着速度を変えることによって調整することを特徴とする。この場合、前記高屈折率層は、電子ガンから電子を照射して蒸発させた原料物質を前記低屈折率層の上に照射することにより形成されるとともに、該電子ガンへの印加電圧と供給電流を調整することによって屈折率が制御されることを特徴とする。

【0021】前記反射膜の形成方法において、蒸発した前記原料物質とイオン化された窒素だけを前記低屈折率層に照射することを特徴とする。全ての前記低屈折率層は、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム、酸化シリコンのいずれかから構成されていることを特徴とする光学膜によって課題を解決する。

【0022】または、共振器の一端に前記した反射膜が形成されていることを特徴とする光学膜を備えた光素子によって課題を解決する。

【0023】

【作 用】本発明によれば、多層構造の光学膜、即ち多層構造の反射防止膜又は反射膜を構成する高屈折率層を酸化窒化チタンなどによって形成している。酸化窒化チタンは、イオンアシスト蒸着法の条件を適宜選択することによって屈折率を2.2～4.0の範囲に制御することができる。

【0024】したがって、各種半導体光素子に最適な屈折率を有する光学膜を形成することができ、半導体光素子の発光、受光などが高精度に制御される。

【0025】

【実施例】本発明者らは、多層構造の反射膜や多層構造の反射防止膜を構成する高屈折率の光学膜材料として、ZnS、CeO<sub>2</sub>、ZnSe、Si或いはGeなどを使用せずに、誘電体である酸化窒化チタン(TiON)、その他の酸素窒素化合物を用いることを考えた。そして、酸化窒化物を形成する方法として、TiONが付着する下地の加熱温度が低く、TiONと下地の密着性が良く、TiONの屈折率を操作できるイオンアシスト蒸着法を用いた。

【0026】イオンアシスト蒸着法を光学膜の形成に用いる場合、(1) 光学膜を構成する元素を光学膜にイオン照射することによって光学膜の充填率をあげてその屈折率を操作すること、および(2) 複数の元素をイオン照射することにより形成される光学膜の組成を、その元素の量を変えることにより調整してその屈折率を操作すること、の2つの屈折率の操作法が考えられる。なお、充填率は、蒸着により形成される光学膜の中に原子単位で存

在する空孔の少なさを示し、充填率が高いほど空孔が少ないことになる。

【0027】前者(1)の方法によれば、屈折率の調整範囲が狭くなる傾向にあり、後者(2)の方法によれば屈折率の可変範囲が広がる。本発明者らは、TiON膜その他の酸素空素化合物膜を備えた光学膜をイオンアシスト蒸着法によって形成し、これを受光素子、発光素子、光変調器等の光素子、又は、光ファイバ、レンズ等の光学部品に使用することを見いだしたのでその詳細を以下に述べる。

【0028】本発明に係る光学膜を説明するに先立って、その光学膜の形成に用いるイオンアシスト蒸着装置の構成を説明する。図1は、本発明の光学膜を形成する際に用いるイオンアシスト蒸着装置の概要を示す構成図である。蒸着室1の上側には、基板16を装着する回転ドーム2が回転部2aにより回転するように取り付けられ、また、蒸着室1の下側の一方の隅には、原料物質収納用のカートリッジ式ハース3が回転ドーム2の基板装着面に対向して取付けられている。また、カートリッジ式ハース3の上には開閉自在なシャッタ5が配置され、さらに、カートリッジ式ハース3の隣には、カートリッジ式ハース3内の原料に電子を照射するための電子ガン4が設けられている。

【0029】さらに、蒸着室1の下側の別な隅には、カウフマン型のイオンガン6(直径80mm、ドーム中心まで1100mm)が回転ドーム2の基板装着面に対向して取付けられており、このイオンガン6は、イオン化ガス導入口7からガスを導入し、そのガスを内部にあるフィラメント(不図示)から放出される熱電子によりイオン化し、イオン加速電極8の印加電圧によって回転ドーム2に向けて放出するように構成されている。

【0030】また、蒸着室1の側壁のうちイオンガン6と回転ドーム2の間の領域には、ガス導入口9が設けられ、このガス導入口9から導入されるガスは、自動圧力調整器10により流量が調整されるように構成されている。蒸着室1のうちガス導入口9と反対側の側壁には排気口11が形成され、その近傍には水晶振動子式蒸着速度モニター12が取り付けられている。

【0031】回転ドーム2の中央の上には、反射光によって膜厚をモニタする第一の光電式膜厚モニタ13が設けられ、回転ドーム2の中央にあるモニタ用ガラス基板14の表面に形成された膜の膜厚をモニタするようになっている。また、第一の光電式膜厚モニタ13に対向しかつイオンガン6と電子ガン4の間の位置には、第二の光電式膜厚モニタ15が取り付けられ、モニタ用ガラス基板14表面の膜の膜厚を透過光によって測定するように構成されている。なお、反射光の波長は0.65 $\mu$ mであり、透過光の波長は1.55 $\mu$ mである。

【0032】符号17は、回転ドーム2の下面に基板16を支持するためのホルダーを示している。以下に、実

施例を説明するが、第1～第3実施例は、反射防止膜を構成する高屈折率層の形成方法に関するものであり、それ以降の実施例は反射膜を構成する高屈折率層の形成方法に関するものである。

【0033】(第1実施例)以下に、上記したイオンアシスト蒸着装置を用いて第1実施例の光学膜を形成する方法を説明する。この実施例では、光波長1.55 $\mu$ mの半導体レーザに用いる二層構造の反射防止膜を構成する高屈折率光学膜をTiON膜を用いて形成する場合を例に挙げて説明する。反射防止膜として機能するためには、高屈折率光学膜の屈折率を2.50から2.60の範囲に制御することが望まれる。

【0034】まず、モニタ用ガラス基板14の周囲の回転ドーム2の下面に、光学膜を形成したようとする基板16を装着し、また、原料物質であるTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>を充填したカートリッジ式ハース3を蒸着室1内に装着する。つぎに、排気口11から蒸着室1内のガスを排気する。さらに、イオン化ガス導入口7を通してイオンガン6内に酸素(O<sub>2</sub>)ガスを供給し、イオン加速電極8に1kVの電圧を印加してイオンガン6内に20mAのイオン電流を流し、これにより酸素をイオン化して蒸着室1内に放出する。

【0035】また、ガス導入口9を通して窒素(N<sub>2</sub>)ガスを蒸着室1内に導入する。このとき、ガス導入口9から導入されるガスの流量が自動圧力調整器10により調整されることによって、蒸着室1内の圧力が4.5 $\times$ 10<sup>-3</sup>Paに保持される。また、電子ガン4から放出される電子ビームの軌跡を磁界によって180度変えてこれをカートリッジ式ハース3内のTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>に照射する。これによりTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>を蒸気化した後に、シャッタ5を開いて回転ドーム2の下面に向けて蒸気を放出する。

【0036】この場合、電子ガン4内の電極に、例えば6.0kVの電圧を印加する。このように蒸気化された酸化チタンとイオン化された酸素及び窒素を、回転ドーム2の下の基板16とその側方のモニタ用ガラス基板14のそれぞれに供給して、それらの下面にTiON膜を0.3～1.0Å/sの蒸着速度で蒸着する。その蒸着速度は、電子ガン4に流す電流量によって調整される。

【0037】このTiONの成長は回転ドーム2側の光電式膜厚モニタ13により検出される。その光電式膜厚モニタ13は光源と光検出器を有し、光源から照射された光は、そのモニタ用ガラス基板14又はその表面に堆積したTiON膜で反射される。また、その反射量は光検出器によって検出され、その反射量に基づいて膜厚が求められる。

【0038】また、その膜厚は、光電式膜厚モニタ15によっても検出される。さらに、カートリッジ式ハース3から蒸気化された物質の一部は、水晶振動子式蒸着速度モニター12内の水晶板の上に堆積し、その堆積量の増加によって生じる水晶板の振動数の変動によって蒸着速

度が測定される。この場合、蒸着速度と屈折率の関係を  
示す曲線を実験結果によって求めると、図1における曲  
線aのようになるため、光学膜に必要な屈折率を2.5  
5とし、有効範囲を±0.05とすると、蒸着速度を  
0.44~0.51 Å/sの比較的狭い範囲で制御する  
ことが必要である。

【0039】次に、電子ガン4に印加する電圧をパラメ  
ータにして、蒸着速度と屈折率の関係を図1に基づいて  
説明する。図1は、イオンアシスト蒸着法によるTiO<sub>2</sub>膜  
の蒸着速度と屈折率との関係を示す図であり、横軸はTi  
ONからなる光学膜の蒸着速度を示し、縦軸は屈折率を示  
している。

【0040】図1の曲線aは、既に述べたように、原料  
物質に電子を照射する電子ガン4の電圧を6.0 kVに  
固定し、電子ガン4の電流を変えることによってTiON膜  
の蒸着速度を変え、そのときの屈折率を測定した結果を  
示している。これによれば、TiON膜の屈折率が大幅に変  
わる蒸着速度範囲が存在する。図1の曲線bは、電子ガ  
ン4の電圧を7.0 kVに固定し、電子ガン4の電流を変  
えて蒸着速度を変化した場合の屈折率の変化を示して  
いる。曲線aに比べて屈折率の蒸着速度依存性が緩和さ  
れ、TiON膜の屈折率のバラツキが抑制されることがわか  
る。この結果、屈折率を2.55、有効範囲を±0.05  
とする際に、蒸着速度の制御範囲が0.30~0.6  
0 Å/sと広くなり、蒸着速度の屈折率のバラツキに与  
える影響が少なくなるため、屈折率の制御が容易になっ  
ていることがわかる。

【0041】図1の曲線cと曲線dは、電子ガン4の電  
圧の調整限界を示している。この曲線cは、電子ガン4  
の電圧を5.0 kVに固定し、電子ガン4の電流を変えて  
蒸着速度を変化させた場合の屈折率の変動を示している  
が、屈折率2.55とその有効範囲±0.05の範囲で  
は、蒸着速度に対応する屈折率が急激に変化するので、  
屈折率の制御が困難であることを示している。

【0042】このような電圧を電子ガン4に印加し、屈  
折率が急激に変化する蒸着速度範囲でTiON膜を成長する  
と、光学膜の屈折率の再現性が悪く、同一光学膜内の屈  
折率にバラツキを生じることになる。この好ましくない  
事実は、印加電圧が6.0 kVより低い場合にも生じ  
る。また、曲線dは、電子ガンの電圧を9.0 kVに固  
定して電子ガンの電流を変えて蒸着速度を操作した場合  
の屈折率の変動を示している。これによれば、曲線bに  
比べて緩やかな変化を有することがわかるが、蒸着速度  
を1.0 Å/sとしても屈折率2.50が得られない。

【0043】このように電子ガン4への印加電圧が高く  
なるほど屈折率の蒸着速度依存性が小さくなる傾向にあ  
る。しかし、電子ガン4への印加電圧が高過ぎると、光  
学膜の屈折率の調整範囲が狭くなり、光学膜の屈折率を  
調整の有効性が低くなる。このように電子ガン4に流す  
電流によって蒸着速度を調整する場合、電子ガン4の印

加電圧値に最適範囲が存在することがわかる。

【0044】本実施例によれば、電子ガン4の印加電圧  
と電子ガンの供給電流と蒸着速度と屈折率の関係を利用  
して、電子ガン4の電圧を6.0 kVから8.0 kVの  
範囲で最適化され、光学膜の屈折率の制御性が向上し、  
任意の屈折率を有する光学膜の形成が容易になる。な  
お、上記した条件は、アルミニウム酸素窒素化合物、シ  
リコン酸素窒素化合物、その他の酸素窒素化合物の屈折  
率を調整する場合にも適用できる。

【0045】この実施例は、イオンアシスト蒸着法によ  
ってTiONからなる光学膜を形成する場合に、電子ガンの  
電圧を屈折率の蒸着速度依存性が小さい範囲に設定し、  
電子ガンの電流を変えて蒸着速度を変えることによって  
TiON膜の屈折率を調整する光学膜の形成方法を提供する  
ものである。この場合、原料物質に加えて、酸素と窒素  
のイオンをその割合を変えて基板上に形成することによ  
って光学材料自体の屈折率を調整することもできる。

【0046】(第2実施例)第1実施例では、光波長  
1.55 μmの半導体レーザーの反射防止膜の高屈折率層  
を形成する際に、イオンガン6から導入するガスを酸素  
だけにしたが、これは屈折率の制御性を高めるためであ  
る。次に、その詳細を説明する。従来、イオンアシスト  
蒸着法により成膜する目的は、基板を加熱せずに膜の密  
着性を向上させるためであり、この性質は、半導体装置  
を構成する膜を形成する場合に特に魅力的であった。

【0047】また、前記のように光学膜を構成する元素  
を基板にイオン照射し、これにより成長した膜の屈折率  
が大きくなるという効果があるために、その光学膜の屈  
折率を操作ができる。図3は、TiO<sub>2</sub>からなる光学膜をイ  
オンアシスト蒸着法により形成する場合に、イオン電流  
と光学膜の屈折率の関係を示す図で、縦軸はイオン電流  
を示し、横軸は成長した光学膜の屈折率を示している。

【0048】図3の曲線aによると、カートリッジ式ハ  
ース3内のTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>に加えて酸素イオンを照射すると、Ti  
<sub>3</sub>O<sub>5</sub>が酸素を取り込んでTiO<sub>2</sub>に変換されて、イオン電流  
の増加にともなって形成された光学膜の屈折率が僅か  
であるが大きくなることがわかる。ところが、この光学膜  
の形成方法を半導体レーザーの光学膜製造に応用し、イ  
オン電流を増加する目的でイオン照射強度を上げると、半  
導体レーザーに損傷を与えるために、十分なエネルギーを  
与えることができず、必要な屈折率のある光学膜が得ら  
れないことがある。

【0049】これを補う方法として、カートリッジ式ハ  
ース3内の原料物質に含まれないイオンを意図的に照射  
して原料物質とは異なる化合物を形成する方法が考えら  
れ、これによれば、イオンの量を変化することによって  
屈折率を大きく変化できる。例えば、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>に窒素イ  
オンを照射してTiON膜を形成すると、図3の曲線bのよ  
うにTiON膜の屈折率が大きく変化する。

【0050】即ち、原料物質Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>に加えて、原料物質



とは異なる元素のイオン種、即ち窒素を注入することにより屈折率を大きく変えることができる。しかし、曲線bに見られるように、イオン電流が20mAとなる前後の領域でイオン電流の増加に伴って屈折率が急激に増大し、例えば2.45~2.90の制御性良くなることがわかる。

【0051】次に、 $Ti_3O_5$  をカートリッジ式ハース3から蒸発させることに加えて、窒素と酸素を同時にイオンガン6に導入してイオンアシストすると、原料物質 $Ti_3O_5$ に酸素が導入され難くなって、光学膜の屈折率を大幅に変化できないことが分かった。これは、酸素より窒素のイオン化が強いためであると考えられる。そこで、窒素と酸素の混合ガスのうち酸素の割合を変化させて $TiON$ を形成する実験を行ったところ、図4に示すように、混合ガスを1としてそこに酸素の占める割合を0.9以上としたところで、屈折率に大幅な変化が見られた。なお、図4において、横軸は窒素と酸素の混合ガスに占める酸素の割合を示し、縦軸は、光学膜の屈折率を示している。

【0052】そこで、窒素のように比較的イオン化が強い元素をイオンガン6から離れたガス導入口9のみから導入し、酸素のように比較的イオン化が弱い元素をイオンガン6に直接導入して光学膜中の窒素と酸素のイオンの結合状態の制御したところ、図5のような実験結果が得られた。図5の縦軸は屈折率を示し、横軸は蒸着速度を示し、その蒸着速度は、電子ガン4の電流を変えることにより制御される。

【0053】この図の曲線から形成された光学膜の屈折率が広範囲にわたって一様に変化していることが確認できる。これによれば、イオンガン6内にあるフィラメントから放出される熱電子によって酸素がイオン化され、その酸素イオンはイオン加速電極8に印加される電圧によって加速されて引き出され、引き出された酸素イオンは、蒸着室ガス導入口9から導入された窒素をイオン化して基板16の上に $TiON$ を成長させる。この場合、 $TiON$ 膜に導入された窒素と酸素のイオンの結合状態によって屈折率が決定され、この結合状態は蒸着速度を变化することによって調整される。

【0054】このような方法によると、成長した光学膜の屈折率がイオン電流の変化に依存しないことがわかり、低いイオン照射で形成することができ、半導体レーザへの損傷を軽減することができる。次に、以上の技術を導入して、発振波長1.55 $\mu m$ の半導体レーザに適用される二層構造反射防止膜を構成する高屈折率層の形成工程を説明する。その反射防止膜は、屈折率が1.37の低屈折率光学膜と、屈折率が2.44の高屈折率光学膜から構成される。

【0055】まず、カートリッジ式ハース3内に原料物質である $Ti_3O_5$ を充填して蒸着室1内に装着する。次に、基板装着用回転ドーム2の下面の中央に蒸着膜の膜

厚を測定するためのモニタ用ガラス基板14を下向きにセットし、その周囲に複数の基板16を蒸着される面を下向きにしてセットする。基板装着用回転ドーム2は、面内の堆積流の分布のムラが無視できる程度の速度で回転する。なお、基板16は、具体的には半導体レーザであり、その端面に反射防止膜が形成される。

【0056】次いで、排気口11を通して、蒸着室1内をロータリポンプ、メカニカルブースタポンプによって中真空( $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$  Pa)まで背圧し、クライオポンプによって高真空域 $1.5 \times 10^{-4}$  Paまで背圧する。続いて、蒸着室1の真空度が目標値に達した時点でイオン化ガス導入口7から酸素を10 sccmの流量で導入し、蒸着室1内を $2.6 \times 10^{-3}$  Paの圧力とする。

【0057】その後、自動圧力調整器10により流量を調整しながら蒸着室ガス導入口9から窒素ガスを蒸着室1内に導入し、その内部圧力を $4.5 \times 10^{-3}$  Paにする。さらに上記した蒸着準備が完了した後に、熱陰極を有する電子ガン4により放出される熱電子の軌跡を磁場によって180度変更してカートリッジ式ハース3内の原料物質 $Ti_3O_5$ に照射する。

【0058】このとき、電子ガン4への印加電圧の大きさを制御し、さらに電子ガン4の電流を変えることによって蒸着速度を制御する。その詳細については、第1実施例で説明したので省略する。次に、目標とする蒸着速度に達した段階で、イオンガン6のイオン加速電極8に1.0 kVの電圧を印加し、内部にイオン電流20 mAを流す。イオンガン6は熱陰極型であって活性ガス(酸素)に電子を衝突させてイオン化する。イオン化し易い窒素は、イオンガン6から放出される電子によってイオン化される。

【0059】続いて、イオンガン6により酸素イオンを発生させ、これを窒素に照射して窒素イオンを生じさせる。このイオン化処理を2秒間程度行った後に、カートリッジ式ハース3の上のシャッタ5を開いて、基板16の上に $TiON$ 膜の蒸着を開始する。基板16に $TiON$ 膜を蒸着する過程では、モニタ用ガラス板14上に堆積される $TiON$ 膜の厚さを光電式膜厚モニタ13、15によりモニタする。これと同時に、 $TiON$ 膜の蒸着速度を水晶振動子式蒸着速度モニタ12によってモニタする。

【0060】この場合、2.44の光学膜を得るためには、図5から、 $TiON$ 膜の蒸着速度が0.5 Å/sとする必要がある。なお、図5に示す屈折率は、波長0.63  $\mu m$ の可視光によって測定したので、蒸着速度が0.5 Å/sでは屈折率が2.55となっているが、波長1.55  $\mu m$ の半導体レーザの発振周波数に合わせると2.44となることが実験的に確かめられている。

【0061】なお、成長した $TiON$ 膜をFT-IR(フーリエ変換赤外吸収分析)によって分析した結果、 $TiON$ 膜の分子内にO-Nの結合が存在し、化合物を形成していることが確認された。この実施例の光学膜の形成方法に

よって成長したTiON膜の組成は、その分析結果から、スペクトルのピークはTiO<sub>2</sub>とTiNを示す490cm<sup>-1</sup>、436cm<sup>-1</sup>、395cm<sup>-1</sup>に現れる。これにより、TiONが、TiO<sub>2</sub>とTiNの中間的な組成を有することと、また、ピークが3つであることから、Ti-O-NやTi-O-O-Nなどが結合した組成であることが確認できた。

【0062】第1、第2実施例から、TiON膜の屈折率を2.2~2.9の範囲で容易に調整できることがわかる。

（第3実施例）この実施例は、TiON膜を用いた半導体レーザーの反射防止膜の形成方法に関するものである。

【0063】半導体レーザーの機能を充分发挥するためには、極めて高度な光反射率の制御が必要で、反射防止膜の反射率を0.01%以下にする必要がある。半導体レーザーなどに使用される反射防止膜は、反射を防止する光の波長の1/4の厚さを有する複数の誘電体膜を積層した多層誘電体膜によって構成されている。

【0064】誘電体よりなる多層構造の反射防止膜は、従来、ガラス基板又はプラスチック基板の上に複数の誘電体膜を積層して形成されていたが、このような反射防止膜を半導体レーザーのような半導体素子、特に、化合物半導体光素子に適用する場合に、それらの素子を構成する半導体層との密着性、内部応力、半導体基板の接触面の界面準位などの電気的特性、総合的な素子寿命などに限界があることが知られている。

【0065】この実施例は、成長する光学膜の数が少なく、基板との密着性が良く、接触面の電気的特性が優れ、寿命が長く、いわゆる半導体基板に優しい反射防止膜を実現することを目的とする。その目的に沿う0.01%以下の反射率を既成技術により制御できる最も少ない光学膜の層数は2であり、従来から知られている二層膜は、ZnSe膜とMgF<sub>2</sub>の組み合わせである。

【0066】そして、反射防止膜を形成するための条件は、波長が1.55μmの半導体レーザーでは、屈折率が2.44の光学膜を1層目とし、屈折率が1.37の光学膜を二層目とした構造であり、その場合、0.01%の反射率の反射防止膜を実現することができる。しかし、前述したようにZnSeには2つの問題がある。

【0067】第1に、ZnSeの屈折率が2.46であって、半導体レーザーの構造の違いによって要求される最適な屈折率が2.42や2.44である場合に対応することができないことである。第2に、半導体レーザーを構成する結晶、例えばInPやInGaAsPとの物理的な密着性、応力、耐久性や、接触面での電気的特性などの点で対応できる材料であるか否かが問題である。

【0068】例えば、ZnSe膜の上にMgF<sub>2</sub>膜を堆積すると内部応力が発生して剥離が生じ易くなるなど、半導体レーザーに適用したときの問題が大きい。そこで、第1、第2実施例で説明した屈折率の制御性が良い光学膜を反射防止膜の一部に用い、これを半導体レーザーに取り付けた

例を次に説明する。半導体レーザー21は、2つのクラッド層22、24によって活性層23を挟んだ構造を有し、その一端には、高屈折率光学膜26と低屈折率光学膜27からなる反射防止膜25が形成され、その他端には、高屈折率光学膜29と低屈折率光学膜30からなる反射膜28が形成されている。なお、符号18は、下側クラッド層22が形成される半導体基板、19は、半導体基板の下面に形成される電極、20は、上側のクラッド層22の上に形成される電極を示している。

【0069】反射防止膜25を構成する高屈折率光学膜26の屈折率は2.44、低屈折率光学膜27の屈折率は1.37であり、それらの厚さは反射を防止しようとする光の波長の1/4の厚さであり、高屈折率光学膜26が半導体レーザー21の端面側にある。この屈折率の値が反射防止膜にとって最適であることは、入射光と反射光の位相が逆になる条件を求める一般的な光学計算によって求められる。

【0070】この実施例では、反射防止膜25の高屈折率光学膜26として屈折率を2.44に制御したTiON膜を用い、低屈折率光学膜27としてMgF<sub>2</sub>膜或いはLiF膜を用いている。その高屈折率光学膜26となるTiONの形成方法は既に第1、第2実施例で説明した。また、反射膜28を構成する高屈折率光学膜29の屈折率は2.44、低屈折率光学膜30の屈折率は1.37であり、それらの厚さは反射させようとする光の波長の1/4の厚さであり、低屈折率光学膜29を半導体レーザー21の端面側に位置させる。そして、高屈折率光学膜29として屈折率を2.44に制御したTiON膜を用い、低屈折率光学膜30としてMgF<sub>2</sub>膜或いはLiF膜を用いることができる。そのTiON膜を形成する方法は後の実施例で説明する。

【0071】図7は、第3実施例の半導体レーザーの湿度試験における温度変化に対する特性劣化累積度数分布図である。横軸は温度(℃)を示し、縦軸は、半導体レーザーの特性劣化累積度数(%)を示している。この図は、湿度を65%にし、温度を変化した場合の反射膜の剥離に伴う半導体レーザーの特性劣化個数の累積度数分布を示している。

【0072】図7の、曲線aは、この実施例のTiON-MgF<sub>2</sub>の特性劣化累積度数を示し、また曲線bは、従来のZnSe-MgF<sub>2</sub>の特性劣化累積度数を示している。これらの曲線a、bから明らかなように、この実施例のTiON-MgF<sub>2</sub>の反射防止膜25の温度に対する特性劣化累積度数は、従来のZnSe-MgF<sub>2</sub>の特性劣化累積度数より著しく改善されている。

【0073】また、図示していないが、反射防止膜を顕微鏡によって観察すると、従来のZnSe-MgF<sub>2</sub>では膜が剥離しているのに対して、この実施例のTiON-MgF<sub>2</sub>では剥離せずに変色している。この事実からも、ZnSeの半導体層に対する接着力が、TiONの半導体層に対する接着力に

比較して弱いことを示している。この場合、TiON膜の組成をTiO<sub>2</sub>とTiNの組成の間の組成をもたせることによって、屈折率をそれらの間の値にすることができる。その内容については、既に述べたので省略する。

【0074】図8は、既に述べたと同じ反射防止膜を有する光変調器とDFBレーザを集積した半導体光素子の構成図である。DFBレーザ31と光変調器32は、MOVPEによってInP結晶基板とその上に成長されたInGaAsP層によって構成され、DFBレーザ31と光変調器32はInP高抵抗層により分離されている。そして、DFBレーザ31と光変調器32は、Ti、Pt及びAuの三層構造からなる上部電極33、34を有するとともに、Au、Ge、Auの二層からなる共通の下部電極37を有している。また、光変調器32の光出力端35は、TiONとMgFNの二層膜からなる反射防止膜38で覆われ、さらに、その反射防止膜38と反対側にあるDFBレーザ31の端面は反射膜36によって覆われている。

【0075】DFBレーザ31は、活性層に沿って回折格子を有し、その出力端から放出されたシングルモードのレーザ光は、光変調器32側に導かれ、その導波路内で変調を受ける。この光変調器32は、上部電極34と下部電極37の間の印加電圧により生じる高電界によってバンドギャップが縮小し、これにより導波路内の光を吸収するというフランツ・ケルディッシュ効果を利用する構造を有し、光変調器32に加えるオン・オフ電圧によってレーザ光が変調される。

【0076】ところで、光変調器32の端面に形成された反射防止膜38の性能の優劣は、レーザ光のシングルモード性に影響する。ZnSeのように、反射率0.01%の条件を充足しても、屈折率が設計値が僅かにずれた光学膜を用いた場合と、屈折率を制御して厳密に設計値に一致させたTiON膜を用いた場合とでは、変調時のモードの変化(チャージング)及び一次モードの制御率が異なってくる。

【0077】このことは、実際の光通信ではエラービット率の増大として現れてくる。二層膜からなる反射防止膜38を構成するTiON膜は、前述したように、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に電子ビームを蒸着させてこれを蒸気化して半導体基板に照射するとともに、窒素と酸素のイオンを半導体基板に照射することによって形成される。この場合、導入された窒素と酸素のイオンの結合状態によってTiON膜の屈折率が決定されるから、蒸着速度を調整してその結合状態を変化させて、TiON膜の屈折率を2.2~2.9の範囲で調整する。これにより、この実施例の目的とする屈折率2.44の高屈折率光学膜を得ることができる。このときの膜厚は1450Åである。

【0078】また、同じ蒸着装置内で、原料物質としてMgF<sub>2</sub>を用いる通常の電子ビーム蒸着によってTiON膜の上に膜厚2750ÅのMgF<sub>2</sub>を形成する。このようにして作られた反射防止膜38の反射率は0.01%であり、半

導体レーザの変調特性も良好であった。なお、反射防止膜は、半導体レーザの他に受光素子の受光面、或いはその他の半導体光素子に取付けてもよい。

【0079】(第4実施例)上記した実施例において、反射防止膜を構成する高屈折率光学膜として2.2~2.9のTiONを使用することについて述べた。しかし、多層構造の反射膜を構成する高屈折率層としてTiONを用いる場合には、光学的理論から3.0又はそれ以上の屈折率を必要とするため、上記したようなTiONの成長方法はそのまま採用できない。

【0080】TiONは、誘電体膜であって半導体レーザの発振に支障とならず、しかも、結晶による光吸収が少なく、低温形成が可能なので、3.0以上の屈折率が得られれば反射膜への適用が可能になる。本発明者らは、イオンアシスト蒸着法によってTiON膜を形成する場合に、イオンガン6とガス導入口9から蒸着室1内に導入するガスを窒素のみとし、カートリッジ式ハース3からの蒸着粒子に窒素イオンを結合させることによって、屈折率が3.0以上になることを見いだした。これにより、近赤外領域において屈折率がSiやGeに匹敵し、光吸収の極めて少ない光学膜の形成が達成された。

【0081】そこで、以下にその詳細を説明する。図9は、イオン照射を窒素のみとした本実施例の効果を示したものであり、横軸にイオンガン6に印加される電流値を示し、縦軸にTiON膜の屈折率を示す。図9に示す曲線aは、酸素と窒素のイオン照射を同時に行う条件の下で、イオンガン6に印加される電流の大きさを変えて膜の成長速度を変え、これにより屈折率の変化を測定した結果である。

【0082】イオンガン6の電流が20mAでピークに達し、それ以上電流値を上げても変化しないことがわかる。これは、酸素及び窒素をイオン化させるイオン化エネルギーがイオン照射エネルギーによって与えられ、活性ガスの種類によって決まるピークエネルギーを越えると、飽和状態となって一定な値を示すからである。曲線bは、イオン照射を窒素のみとすることで、TiOと結合するイオンを窒素だけに限定でき、窒素の含有率を増やすことによって屈折率の上昇が得られたものである。ここで、イオンガン6の電流が20mAより大きくなっても屈折率が上昇しているのは、一種類の元素(窒素)だけのイオンを照射しているので、窒素イオン照射による膜への打ち込み作用が強くなり、TiON膜内の充填率が増すからである。

【0083】また、本発明者らは、TiON膜を成長する場合に、カートリッジ式ハース3から蒸発する出発物質粒子の飛散速度を調整すると、屈折率の調整範囲を広げられることを見いだした。なお、イオンガン6に流す電流を50mAとし、電子ガン4の電流を変えて成長速度を大きくしたところ、屈折率4.0が得られた。

【0084】本実施例における反射膜の形成において

は、イオン照射を窒素のみにしてイオンアシスト蒸着法により形成した高屈折率のTiON膜と低屈折率の他の光学膜とを組み合わせることにより得られる。このようなTiON膜は、図1に示すイオンアシスト蒸着装置を用いて形成される。この装置を使用してTiON膜を形成する場合には、イオンガン6とガス導入口9から蒸着室1内に導入するガスを窒素のみとし、イオンガン6から放出された窒素イオンとカートリッジ式ハース3から蒸着した粒子とを結合させる。

【0085】TiONよりなる高屈折率の光学膜は、光波長が $1.3\mu\text{m}$ から $1.55\mu\text{m}$ のレーザ光に用いられるものであるが、屈折率の測定にあたっては、光波長が $0.63\mu\text{m}$ のレーザ光にて行った。上述したように波長 $0.63\mu\text{m}$ において屈折率 $2.55\mu\text{m}$ は、 $1.55\mu\text{m}$ のレーザ光では屈折率 $2.44$ となる。多層構造の反射膜として機能するには、その高屈折率光学膜の屈折率を $3.4\sim 3.8$ の範囲に制御することが望まれる。

【0086】次に、その屈折率を有するTiON膜の形成工程を説明する。まず、基板装着用回転ドーム2の下面に基板16を装着し、原料物質である $\text{Ti}_2\text{O}_3$ を充填したカートリッジ式ハース3を蒸着室1内に収納する。その後、排気口11から蒸着室1内のガスを図示しないロータリーポンプ、メカニカルブースタポンプによって排気することにより、その内部の圧力が中真空となるまで背圧し、ついで図示しないクライオポンプによって高真空域、即ち $1.5\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで背圧する。

【0087】蒸着室1の真空度が目標値に達した時点で、窒素ガスをイオン化ガス導入口7から蒸着室1内に導入し、自動圧力調整器10によって蒸着室1内が $4.5\times 10^{-3}\text{Pa}$ になるようにその窒素ガス流量を調整する。以上の蒸着準備が完了した後に、熱陰極を有する電子ガン4により放出される熱電子の軌跡を磁場によって180度曲げてカートリッジ式ハース3内の原料物質 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ に照射する。この場合、電子ガン4の電流を変えることにより、基板16の表面におけるTiON膜の成長速度を制御する。

【0088】目標とする堆積速度に達した時点で、カウフマン型イオンガン6のイオン加速電極8に $1.0\text{kV}$ の電圧を印加して、イオン電流 $50\text{mA}$ を流す。そして、そのイオンガン6から窒素イオンビームの引出しを開始した2秒後に、カートリッジ式ハース3の上のシャッタ5を開いて基板16へのTiONの堆積を開始する。基板16の上にTiON膜が堆積する過程において、モニタ用ガラス14上に堆積されるTiON膜の厚さを光学式膜厚モニタ13、15を用いてモニタし、またTiON膜の堆積速度を水晶式蒸着速度モニタ12を用いてモニタする。

【0089】この場合、堆積速度を $0.5\text{\AA}/\text{s}$ に保つことにより、屈折率 $3.6$ のTiON膜が形成された。なお、この方法により形成されたTiON膜の近赤外領域の光

吸収は、Si膜のそれよりも少ない。このように、イオンガン6から窒素イオンのみを基板16に向けて放出することにより、屈折率が $2.8\sim 4.0$ の範囲のTiON膜が形成されることが実験により確認された。

【0090】(第5実施例) この実施例は、TiON膜を用いた半導体レーザの反射膜又は反射防止膜の形成方法に関するものである。図10は、本実施例の半導体レーザを示す側面図で、その半導体レーザ41は2つのクラッド層42、44によって活性層43を挟んだ構造を有し、光出力端となるその一端には、劈開面45が形成され、その他端には多層構造の反射膜46が形成され、劈開面45と反射膜46とその間の半導体層とによって共振器が構成される。

【0091】その反射膜46の高屈折率光学膜47として屈折率を $3.6$ に制御したTiON膜を用い、その低屈折率光学膜48として $\text{SiO}_2$ 膜を用い、それらの膜厚は反射させようとする光の波長の $1/4$ であり、高屈折率光学膜47の方が外側になるように配置される。このTiONは、SiやGeを用いた反射膜と光学的に同じであるが、SiやGeよりも光吸収がないことから、多層構造の反射膜45を構成する高屈折率光学膜47として優れている。

【0092】なお、低屈折率光学膜48として $\text{MgF}_2$ 、LiF等の誘電体を使用してもよい。

【0093】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、多層構造の反射防止膜又は反射膜のような多層構造の光学膜を構成する高屈折率層を酸化窒化物により形成しているので、この酸化窒化物の屈折率をイオンアシスト蒸着法の条件により $2.2\sim 4.0$ の範囲で制御してこの高屈折率層を半導体レーザに適用することによりその特性を高精度に制御できる。

【0094】また、そのような光学膜を受光素子、発光素子、フィルタ素子その他の光学部品の光入出力端に形成すれば、光入出力の効率を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の光学膜の形成に用いられるイオンアシスト蒸着装置の一例を示す構成図である。

【図2】図2は、イオンアシスト蒸着法によって形成される本発明のTiON膜の蒸着速度と屈折率の関係を示す特性図である。

【図3】図3は、本発明の光学膜を構成する元素をアシストするイオンアシスト蒸着法のイオン電流と光学膜の屈折率の関係を示す特性図である。

【図4】図4は、本発明の光学膜をイオンアシスト蒸着法により形成する場合の窒素に対する酸素の割合と屈折率との関係を示す特性図である。

【図5】図5は、窒素と酸素を別々領域から導入するイオンアシスト蒸着法によって形成される本発明の光学膜の蒸着速度と屈折率の関係を示す特性図である。

【図6】図6は、本発明の実施例に係る半導体レーザの

断面図である。

【図7】図7は、本発明の光学膜を適用した場合と従来の光学膜を適用した場合の半導体レーザーの温度試験における温度変化に対する特性劣化累積度数分布図である。

【図8】図8は、本発明の別な実施例に係る半導体光学素子を示す外観図である。

【図9】図9は、本発明の光学膜を形成する際に使用するイオンアシスト蒸着法において、窒素だけをイオン化して基板の照射した場合と、窒素及び酸素をイオン化して基板に照射した場合のそれぞれにおける、イオン化電流と光学膜屈折率の関係を示す特性図である。

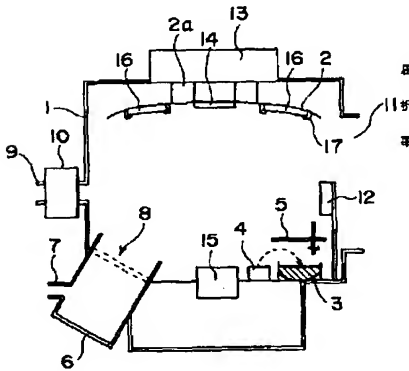
【図10】図10は、さらに別な実施例に係る半導体光学素子を示す断面図である。

【符号の説明】

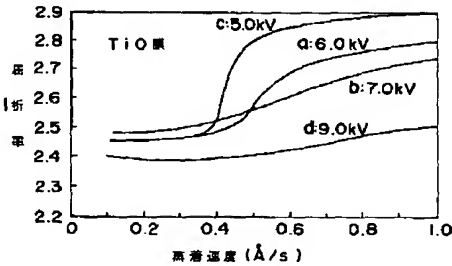
- 1 蒸着室
- 2 回転ドーム
- 3 カートリッジ式ハース
- 4 電子ガン
- 5 シャッター
- 6 イオンガン

- 7 イオン化ガス導入口
- 8 イオン化電極
- 9 ガス導入口
- 10 自動圧力調整器
- 11 排気口
- 12 水晶振動子式蒸着速度モニタ
- 13、15 光電式膜厚モニタ
- 14 モニタ用ガラス基板
- 16 基板
- 20 21 半導体レーザー
- 25 反射防止膜
- 26 高屈折率光学膜
- 27 低屈折率光学膜
- 28 反射膜
- 29 高屈折率光学膜
- 30 低屈折率光学膜
- 31 DFBレーザー
- 32 光変調器
- 36 反射膜
- 20 38 反射防止膜

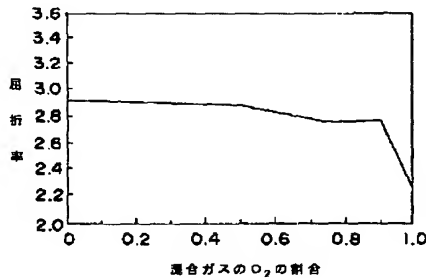
【図1】



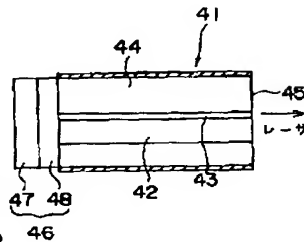
【図2】



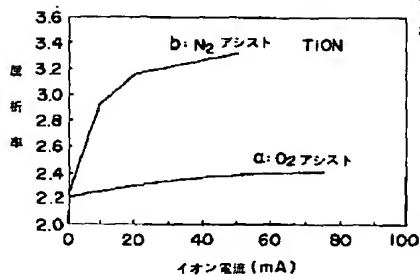
【図4】



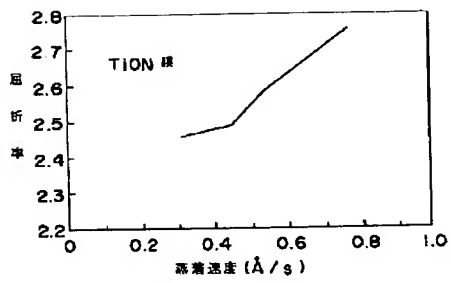
【図10】



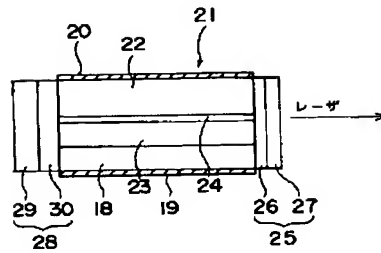
【図3】



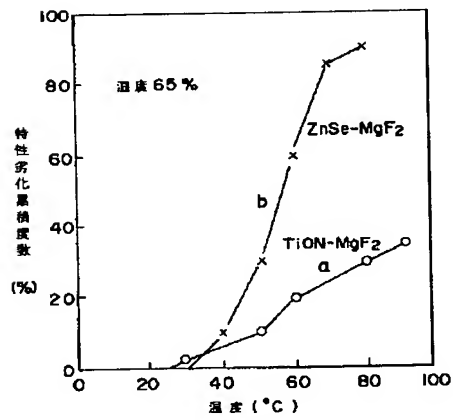
【図5】



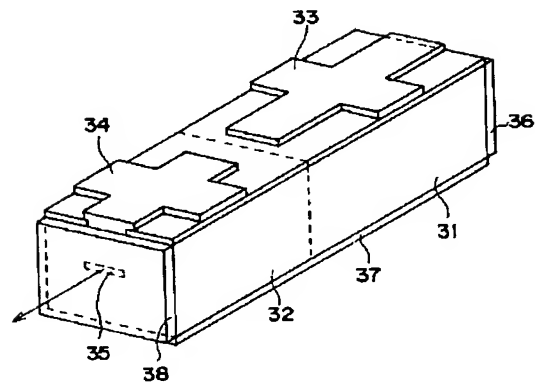
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

